

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PROCESY PŘÍPRAVY A VLASTNOSTI PORÉZNÍHO
ZINKOVÉHO MATERIÁLU**

PREPARATION PROCESSES AND PROPERTIES OF POROUS ZINC MATERIAL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kristína Moleková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michaela Krystýnová

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1071/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Kristína Moleková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Michaela Krystýnová**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Procesy přípravy a vlastnosti porézního zinkového materiálu

Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je příprava porézního materiálu z práškového zinku lisováním za studena s následným slinováním. Hlavním cílem práce je posouzení vlivu lisovacích parametrů a následného procesu slinování na strukturu a vlastnosti objemového zinkového materiálu.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Kristína Moleková
student(ka)

Ing. Michaela Krystýnová
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa zaoberá prípravou porézneho materiálu z práškoveho zinku lisovaním za studena, lisovaním za studena s následným spekaním a lisovaním za tepla. V práci je obsiahnutá ako samotná príprava objemového materiálu, tak aj jeho charakterizácia na základe zhutňovacích podmienok procesu. Na základe fyzikálne mechanických charakteristík je hodnotený vplyv lisovacieho procesu na následný priebeh spekania a výsledné vlastnosti materiálu. Objemový materiál je charakterizovaný štruktúrou, pórovitosťou a fyzikálne mechanickými vlastnosťami. Charakteristika výsledného materiálu bude slúžiť k optimalizácii podmienok pre proces lisovania a spekania.

Kľúčové slová: zinok, prášková metalurgia, pórovitosť, lisovanie, spekanie

ABSTRACT

Bachelor thesis occupy with preparation of porous material from zinc powder by cold pressing, cold pressing followed by sintering and hot pressing. This thesis contain both preparation of bulk material, and charakterization of materials based on the compaction process conditions. Impact of pressing process on subsequent progress of sintering and final attributes of materials is evaluated. Bulk material is characterized considering to structure, porosity, and physical-mechanical properties. Properties of final metarial will serve to optimize conditions for process of pressing and sintering.

Key words: zinc, powder metallurgy, porosity, pressing, sintering

MOLEKOVÁ, K. Procesy přípravy a vlastnosti porézního zinkového materiálu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 52 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michaela Krystýnová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Obsah

1	Úvod.....	6
2	Ciele práce	7
3	Literárny prehľad problematiky	8
3.1	Zinok	8
3.2	Výroba práškových materiálov	10
3.2.1	Mechanický spôsob výroby	10
3.2.2	Fyzikálne - mechanický spôsob výroby	10
3.2.3	Chemický spôsob výroby	11
3.2.4	Fyzikálne - chemický spôsob výroby	12
3.3	Zhutňovanie práškových materiálov	12
3.3.1	Lisovanie	12
3.3.2	Izostatické lisovanie za studena CIP	13
3.3.3	Spekanie	14
3.3.4	Lisovanie za tepla	15
3.4	Skúšobné metódy	15
3.4.1	Stanovenie pórovitosti	15
3.4.2	Ohybová skúška	16
3.4.3	Mikrotvrdosť	17
4	Experimentálna časť	31
4.1	Metodika a experimentálne zariadenia	31
4.2	Základný materiál	33
4.3	Hodnotenie materiálov lisovaných za studena	34
4.4	Hodnotenie materiálov lisovaných za studena s následným spekaním	37
4.5	Hodnotenie materiálov spekaných pri lisovaní za tepla	41
5	Diskusia výsledkov	45
6	Záver	48
7	Zoznam skratiek a značiek	49
8	Zoznam použitej literatúry	50

1 Úvod

Vlastnosti materiálu vyrobeného práškovou metalurgiou (PM) vynikajú nad vlastnosti materiálu vyrobeného konvenčnými technológiami, je možné spájať dva rozdielne materiály v jeden celok. Nový materiál s kombinovanými alebo novými vlastnosťami je možné získať kombináciou zliatín spekaním. [1]

PM infiltrujeme póry ďalšími kovmi pre dosiahnutie špeciálnych vlastností a nižšej hmotnosti materiálu. Postupmi PM regulujeme pórovitosť materiálu, znižujeme počet operácií, ktoré sú potrebné na získanie konečného produktu.

Využitím PM je veľmi obtiažne dosiahnuť zhodnosti objemovej hmotnosti s hustotou spekaného materiálu. Tvar a veľkosť výrobku závisí na lisovacej technike a na zákonoch šírenia tlaku v práškoch. [1]

Typický postup PM zahŕňa jednoosový tlak a spekanie v dvoch rôznych krokoch. Pri použití tlaku a teploty prebieha spekanie v dvoch rôznych krokoch a konečná hustota nikdy nedosiahne teoretickej hustoty materiálu. V dôsledku toho získame časť materiálu so zostatkovou pórovitosťou, ktorá môže mať vplyv na konečné vlastnosti. [2]

Zinok bol z hľadiska obtiažnej prípravy čistého kovu poznaný v Európe až v roku 1530, v podobe zliatiny s meďou-mosadz bol známy už v dobe Homérovej. Zn sa používa často ako ochranný povlak kvôli jeho schopnosti pasivácie na vzduchu. Pre svoju krehkosť a nízku odolnosť voči tečeniu sa nehodí pre namáhané aplikácie. [3]

Vyrába sa dvoma spôsobmi: chemicky alebo elektrolyticky. Zn pripravený elektrolytickým spôsobom sa využíva ako ochranný povlak na železné plechy, k príprave zliatín a na výrobu elektrochemických článkov. [3]

Zn má nízku teplotu topenia (420 °C). Tavenie a výrobu Zn je možné uskutočniť v prítomnosti O₂ vďaka jeho nízkej reaktivite v roztavenom stave. Zn patrí medzi základné minerály v ľudskom tele. [5]

Biodegradovateľné zliatiny na báze Zn obsahujú obmedzené množstvo škodlivých látok, ďalším vhodným prvkom pre biodegradovateľné zliatiny sa ukázal Mg. Binárne zlúčeniny Zn-Mg dosahujú vynikajúce vlastnosti pri zachovaní vysokej biologickej bezpečnosti. [5]

2 Ciele práce

Bakalárska práca sa zameriava na procesy prípravy objemového pórovitého materiálu Zn lisovaním za studena, lisovaním za studena s následným spekaním, spekaním pri lisovaní za tepla a jeho charakterizáciou. Cieľom bakalárskej práce je zhodnotenie použitých technológií príprav objemového pórovitého materiálu a ich porovnanie na výslednú pórovitosť, štruktúru, fyzikálne a mechanické vlastnosti.

Konkrétne ciele sú zamerané na optimalizáciu prípravy objemového materiálu z práškoveho Zn lisovaním za studena, lisovaním za studena s následným spekaním a spekaním pri lisovaní za tepla. Na základe mikroštruktúry, pórovitosti a mechanických vlastností charakterizujeme a hodnotíme pripravený materiál. Cieľom práce je hodnotenie a interpretácia výsledkov pripravených materiálov na stanovenie optimálnych parametrov procesov prípravy pórovitého materiálu Zn.

3 Literárny prehľad problematiky

3.1 Zinok

Zinok patrí do II.b podskupiny a je zo všetkých prvkov svojej podskupiny najviac rozšírený v prírode. Vyskytuje sa v podobe zlúčenín a je súčasťou olovenej rudy a tiež niektoré železné rudy obsahujú malé množstvo zinku. Hlavným minerálom a rudou pre priemyselnú výrobu zinku je sfalerit (ZnS) [3]. V tab. 3.1 sú uvedené vlastnosti Zn. [3]

Tab. 3.1 Chemické a fyzikálne vlastnosti Zn [3]

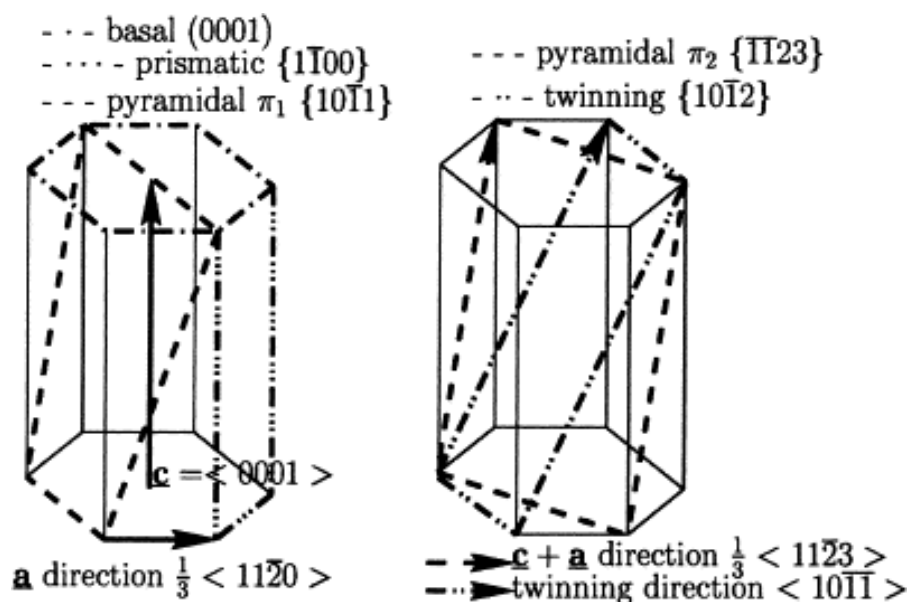
Protónové číslo		30	
Atómová hmotnosť		65,37 g·mol ⁻¹	
Elektronegativita		1,6	
Elektrónová konfigurácia		[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	
Teplota topenia		419,5 °C	
Hustota		7,14 g·cm ⁻³	
Pevnosť v ťahu	Odlievateľný	28 MPa	
	Valcovateľný	126-246 MPa	
Predĺženie valcovateľného Zn		5 %	
Modul pružnosti v ťahu		90 GPa	
Tvrdosť podľa Brinella (500 kg zaťaženie po dobu 30 s)		30 HB	
Tvrdosť podľa Mohra		2,5 mohs	
Mriežkové parametre	a	0,2665 nm	0,2907 nm
	c	0,4947 nm	

Zinok je strieborno-šedý kov s namodralým leskom, ktorý kryštalizuje v hexagonálnej sústave (HCP) [6]. Každý atóm má šesť najbližších susedov v tesne usporiadanej rovine a troch susedov v každej z príľahlých rovín vo vzdialenosti o 10 % väčšej [3]. Toto usporiadanie je výrazne zdeformované. Výraznú deformáciu HCP mriežky spôsobuje rôzna vzdialenosť medzi atómami v jednotlivých rovinách. Toto usporiadanie znižuje pevnosť prvkov a zvyšuje hustotu [3]. Hexagonálna štruktúra zinku je charakterizovaná pomerom $c/a=1,856$. Táto hodnota je vyššia ako teoretické hodnoty najtesnejšieho usporiadania $c/a=1,633$ [7]. Najjednoduchším spôsobom deformácie zinku je bazálny sklz. Pozdĺž bazálnej roviny

dochádza ku sklzu pri izbovej teplote, pravdepodobný je tiež sklz pozdĺž pyramidálnej roviny druhého poriadku. Aby došlo k aktivácii nebazálneho sklzu, kryštál musí byť namáhaný kolmo alebo rovnobežne voči bazálnej rovine. Ďalším pravdepodobným javom, ktorý môže nastať pri laboratórnej teplote je dvojčatenie pozdĺž pyramidálnej roviny [7]. Bazálna rovina sa pri dvojčatení tvorí pod uhlom 94° voči pôvodnej rovine. Kolmo na pôvodnú bazálnu rovinu bolo namerané zníženie hrúbky o 6,75 %. Spracovateľnosť Zn sa zlepšuje pri teplote vyššej ako $0,65 T_m$. Smer a veľkosť dislokácie, ktorá vznikla deformáciou mriežky definuje Burgersov vektor. Možno ho vyjadriť ako rozdiel dĺžky slučky opísanej okolo dislokácie a slučky v neporušenej mriežke. Burgersove vektory sa najčastejšie vzťahujú na mriežkový parameter a [8]. Sklzné systémy Zn sú uvedené v tab. 3.2 a na obr. 3.1.

Tab. 3.2 Sklzné systémy Zn [7]

Burgersov vektor	Smer sklzu	Sklzné roviny	Počet systémov
$\langle a \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	Bazálne	3
$\langle a \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	Prizmatické	3
$\langle a + c \rangle$	$\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$	Pyramidálne	6
	$\langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$	Dvojčatenie	6



Obr. 3.1 Sklzné systémy Zn [7]

(basal - bazálna, prismatic - prizmatická, pyramidal - pyramidálna, twinning - dvojčatenie, direction - smer)

3.2 Výroba práškových materiálov

Skoro všetky materiály možno vyrobiť vo forme prášku. Voľba technológie závisí na špecifických vlastnostiach materiálu. Existujú štyri základné spôsoby výroby: [1]

1. Mechanický
2. Fyzikálne-mechanický
3. Chemický
4. Fyzikálne-chemický

K vzniku prášku sa vyžaduje dodanie určitej energie materiálu, ktorá je potrebná na vytvorenie novej povrchovej plochy. Energia potrebná k vytvoreniu takéhoto množstva povrchu je veľká a je daná účinnosťou procesu. [1]

3.2.1 Mechanický spôsob výroby

Princíp mechanického drvenia spočíva v prenose energie mechanického pohybu na materiál. Energia spôsobuje mechanické napätie v kryštáloch, ktoré vedie k jeho porušeniu. Tento proces je založený na lomovom mechanizme: nukleácii a šírení trhlín, po ktorých nasleduje lom, kedy dochádza k vzniku nových povrchov. Medzi základné mechanické drtiace procesy patrí: náraz, strih, oter a tlak. Náraz zahŕňa rýchly úder materiálu, ktorý vedie k vzniku trhlín a následnej rozmerovej redukcii. Oter sa aplikuje na redukcii rozmerov častíc trecím pohybom. Strih vytvára štepny lom. [1]

Minimálnu veľkosť častíc, ktorú sme schopný získať závisí na podmienkach mechanického procesu a vlastnostiach samotného materiálu. Na drvenie sa využívajú najmä čelust'ové a kladivové drviče. V čelust'ovom drviči sa uskutočňuje drvenie medzi pevnou a pohyblivou čelust'ou, kde sa získa hrubý prášok. Ten sa následne spracuje na finálny produkt. V kladivovom drviči je materiál drvený pomocou nárazu kladív, ktoré sú upevnené na rotore. Najjednoduchším zariadením je guľový mlyn, kde je mletie uskutočňované pomocou mechanických nárazov tvrdých mlecích telies. Tieto telesá (gule, valčeky alebo tyče) sú vynášané rotačným pohybom bubnov. Mletie možno vykonávať za sucha alebo za mokra. [1]

3.2.2 Fyzikálne - mechanický spôsob výroby

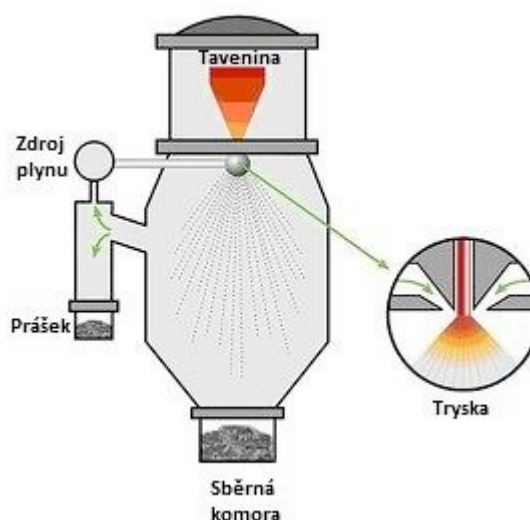
Medzi tento spôsob patrí atomizácia taveniny, pričom jej podstata spočíva v pôsobení tlakového plynu, prúdu tekutiny alebo odstredivých síl na tekutý kov. [1]

Roztavená tavenina sa pripravuje v peci, z ktorej je prevedená do panvy. Z panvy sa tavenina naleje cez trysku do komory. Voda, vzduch alebo plyn rozstrekujú taveninu kovu. V dôsledku rýchleho ochladenia v rozstrekovacom médiu vytvorené kvapky tuhnú a padajú do komory. Prášok sa zhromažďuje v komore odkiaľ je následne vybraný a v prípade potreby sa suší. [1]

Čím väčšie je prehriatie taveniny a mechanická energia pôsobiaca na taveninu, tým väčší je podiel jemného prášku. Veľkosť prášku sa znižuje s rastúcou teplotou taveniny, tzn. s klesajúcou viskozitou. [1]

Podstatou procesu atomizácie taveniny plynom je rozloženie prúdu taveniny vzduchom, dusíkom, argónom atď., ktorý prúdi z trysiek pod tlakom (Obr. 3.2). Výhodou atomizácie taveniny plynom je homogenita a dobré vlastnosti prášku. [1]

Častice získané rozstrekovaním taveniny vodou sú nepravidelného tvaru s relatívne vysokým obsahom kyslíka. Tento spôsob je z hľadiska nízkej ceny rozstrekovacieho média (vody) ekonomicky výhodnejší. [1]



Obr. 3.2 Princíp atomizácie plynom [1]

3.2.3 Chemický spôsob výroby

Jednou z najvýznamnejších metód výroby práškových kovov je redukcia kovových zlúčenín pomocou pevného alebo plynného redukčného činidla. Hlavnými redukčnými činidlami sú C a H_2 buď v elementárnej forme alebo vo forme zlúčenín a zmesí. Niektoré redukčné procesy prebiehajú za zvýšenej teploty, za vzniku CO. [1]

3.2.4 Fyzikálne - chemický spôsob výroby

Práškové kovy je možné pripraviť elektrolýzou vodných roztokov alebo elektrolýzou z roztavených solí. Elektrolýzou roztavených solí sa vylučujú vysoko reaktívne prášky, ktoré tvoria vysoko stabilné oxidy. Elektrolýza z vodných roztokov prebieha pri mierne zvýšených teplotách, zatiaľ čo elektrolýza z roztavených solí vyžaduje vysoké teploty. [1]

Aby sa kov z elektrolytu vylučoval, musí byť jeho potenciál negatívnejší než $\varepsilon_{\text{Me}}^0$ – normálny potenciál kovu. [1]

3.3 Zhutňovanie práškových materiálov

U kovových práškov sa vyskytujú oblasti diskontinuity, kde príťažlivé sily atómov, molekúl, iónov nie sú v rovnováhe, a tak dochádza k poruchám štruktúry. Vnútorne pnutie a dislokácia umožňujú ďalšie zhutnenie pórovitého materiálu. [1]

Zhutňovanie je najpoužívanejšou metódou a patrí medzi konvenčné techniky. Zhutňovanie zahŕňa lisovaciú formu a špeciálne mechanické alebo hydraulické lisy a používajú sa tlaky v rozmedzí 50-1800 MPa. Prášok nereaguje na stlačenie rovnakým spôsobom ako kvapalina. Trenie medzi práškom a stenou lisovacej formy a medzi jednotlivými časticami prášku bráni prenosu tlaku. Vysoká rovnomernosť môže byť dosiahnutá v závislosti od druhu zhutňovacej techniky, typu nástrojov, zariadení a materiálu, ktorý má byť stláčaný. [9]

Vďaka pôsobeniu gravitačných síl sú častice pri sypaní práškov usporiadané. Veľkosť stykovej plochy častíc práškového kovu bude závisieť na stupni konsolidácie. U úplne konsolidovaného telesa sa navzájom po celom povrchu dotýkajú všetky práškové častice. [1]

V sypkom stave je veľkosť kontaktov len malou časťou celkového povrchu všetkých častíc. Mechanické a fyzikálne vlastnosti rastú so zvyšovaním kontaktných plôch. Stupeň konsolidácie práškových kovov sa spravidla zvyšuje pôsobením tlakových síl, spekaním, väčšinou oboma spôsobmi. [10]

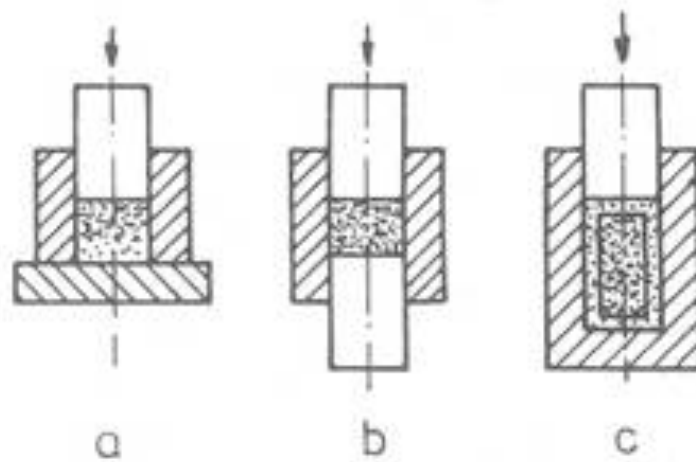
Hlavnými úlohami zhutnenia prášku je priviesť prášok do požadovaného tvaru s adekvátnou pevnosťou pre ďalšiu manipuláciu. Zhutnením dodávame materiálu požadovaný konečný rozmer s ohľadom na prípadné zmeny rozmerov v procese spekania. Zhutnením materiál získava požadovanú úroveň a typ pórovitosti. [9]

3.3.1 Lisovanie

S rastúcim tlakom dochádza k usporiadaniu častíc a zaplňujú sa dutiny. Zväčšuje sa kontakt medzi časticami v dôsledku plastickej deformácie a povrch častíc sa vyrovnáva. Pri vzraste

tlaku dochádza k zväčšeniu kontaktnej plochy medzi časticami a k spevneniu častíc. [9] Teleso vyrobené z práškových kovov má objem pevných častíc a medzier (pórov). Objem medzier závisí od spôsobu lisovania a od veľkosti lisovacieho tlaku. [10]

Pri stláčaní prášku pôsobí medzi práškovým materiálom a stenou dutiny lisovacej formy vonkajšie trenie a vnútorné trenie pôsobí medzi časticami. Trenie má za následok nerovnomerné rozdelenie hustoty vo výlisku, ktoré je možné znížiť použitím mazadiel. Podľa smeru pôsobiaceho tlaku rozdeľujeme lisovanie na: jednosmerné, obojsmerné a izostatické. Na obr. 3.3 sú schémy lisovania podľa smeru pôsobiaceho tlaku. [10]



Obr. 3.3 Schémy lisovania podľa smeru pôsobiaceho tlaku (a) jednosmerné lisovanie, (b) obojsmerné lisovanie, (c) izostatické lisovanie [10]

Pri jednosmernom lisovaní je najvyššia hustota pod lisovníkom. Lisovanie prebieha tak, že sa horný razník pohybuje do pevnej formy. Pri obojstrannom lisovaní horné a dolné razníky postupujú zhora a zdola až do matrice. Výsledkom je vysoká hustota na hornej a spodnej strane výlisku a v strede výlisku ostane neutrálna zóna, ktorá je relatívne slabá. [9]

Izostaticky lisovaný výrobok vykazuje rovnomernú hustotu, pretože je odstránené vonkajšie trenie. Nehomogénne rozloženie tlaku vo vertikálnom aj horizontálnom smere spôsobuje, že sa výlisok pri vytláčaní z matrice rozpadá na horizontálne vrstvy. [10]

3.3.2 Izostatické lisovanie za studena CIP

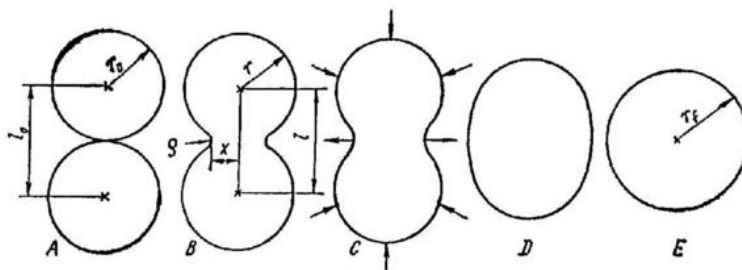
Izostatické lisovanie za studena sa robí v tlakovej nádobe, ktorá sa uzavrie a vhodným zariadením sa vyvinie tlak. Pred znižovaním tlaku sa chvíľu drží tlak najvyšší. Znižovanie tlaku sa musí robiť pomaly, aby nedošlo k tvorbe trhlín [1]. Pri tomto spôsobe výroby dosiahneme homogénnej hutnosti výlisku, tým, že tlak pôsobiaci na prášok je rozložený rovnomerne. [8]

Izostatické lisovanie sa používa najmä pre výlisky väčších rozmerov a rotačných tvarov z obtiažne tvarovateľných materiálov. [1]

3.3.3 Spekanie

Spekanie je spôsob, kedy sa z pórovitého výlisku stáva súvislé teleso pôsobením teploty a prípadne tlaku. Celková plocha styku častíc sa zväčšuje, znižuje sa pórovitosť a zvyšujú sa fyzikálne a mechanické vlastnosti. Môže dochádzať k objemovému zmršteniu. Spekanie môže prebiehať za normálneho tlaku alebo pod tlakom vonkajších síl. Spekanie sa prevádza v elektrických peciach s ochrannou atmosférou redukčných alebo inertných plynov či vo vákuu. Najdôležitejšie parametre sú teplota, doba spekania a ochranné prostredie. [10]

Proces spekania sa rozdeľuje do troch štádií. Počiatočné štádium, kedy dochádza k vytváraniu styčných plôch (krčkov) a ich rast. Ďalej stredné štádium - oblasť rýchleho zmršťovania. Ak sa dosiahne určitá veľkosť krčkov, pôvodné častice strácajú svoju identitu. Dochádza k rastu koherentnej siete pórov a zrna. V tomto štádiu dochádza k najväčšiemu zmršteniu. V konečnom štádiu dochádza k pomalému približovaniu k teoretickej hustote. Dva najdôležitejšie mechanizmy pri spekaní riadené povrchovým prenosom sú povrchová difúzia a procesy evaporácie - kondenzácie. Rast krčkov podporuje povrchový aj objemový prenos hmoty. Povrchové transportné procesy vedú k rastu krčkov, bez zmeny zhustenia alebo zmrštenia, vznikajúce a končiacie pri povrchu častíc. Aby došlo k zhusteniu, hmota musí prechádzať z objemu častice s následným uložením v krčku. Objemový prenos zahŕňa objemovú difúziu, difúziu po hraniciach zŕn, plastický a viskózný tok. Na obr. 3.4 je znázornená schéma tvorby krčkov. [10]



Obr. 3.4 Schéma tvorby krčkov (a) adhézia, (b) počiatočné štádium tvorenia krčkov, (c) stredné štádium, (d) tvorba novej mikroštruktúry, (e) konečné štádium [10]

3.3.4 Lisovanie za tepla

Pri lisovaní za tepla je prášok zhutňovaný za súčasného zahrievania. Súčasne teda prebieha proces formovania aj spekania. Tento spôsob sa preto označuje ako tlakové spekanie. [1]

Lisovanie za tepla môžeme aplikovať na voľne nasypané práškové materiály, výlisky alebo pre predspečené výlisky. Telesá lisované za tepla sú takmer bez vnútorného pnúťia, hutnosť je rovnomerná v rôznych hrúbkach stien a štruktúra tiež [8]. Nástroje na lisovanie za tepla sa vyrábajú zo žiarupeznej ocele, ktoré sú aplikovateľné do 600 °C alebo sa používa keramika a grafit s aplikovateľnosťou do 3000 °C. Aby nedochádzalo k oxidácii prášku, lisovacie zariadenie sa umiestňuje do krytu s ochrannou atmosférou. [1]

3.4 Skúšobné metódy

Ako bude materiál využitý posudzujeme na základe jeho vlastností. Najčastejšie sú stanovované ich mechanické vlastnosti statickými mechanickým skúškami. Mechanické vlastnosti materiálu sú výrazne ovplyvnené defektmi kryštalickej mriežky a pórmí v objeme materiálu. [8]

3.4.1 Stanovenie pórovitosti

Pórovitosťou u kovov označujeme voľný objem v materiáli, ktorý je vyplnený najčastejšie plynom. Pórovitosť zásadne mení vlastnosti výsledného produktu. Negatívnym dopadom pórovitosti je zníženie mechanických vlastností. Pozitívnou vlastnosťou je zníženie hustoty materiálu, teda získame produkt daného objemu s nižšou hmotnosťou. [11]

Pórovitosť označuje celkový objem pórov látky vyjadrené v percentách, ktorý z celkového objemu látky pripadá na objem pórov: [11]

$$\frac{V_p}{V_c} \cdot 100 \quad (1)$$

Nevýhodou je, že výpočtom nemožno zistiť rozloženie a veľkosť pórov vo vnútri materiálu. Celkový objem pórov v jednotke hmotnosti poréznej tuhej látky môžeme zistiť ako rozdiel reciprokových hodnôt zdanlivej a skutočnej hustoty tuhej látky. [11]

Informácie o rozmeroch a rozdelení pórov možno získať optickými metódami na mikroskopickom snímku výbrusu porézneho materiálu možno priamo zmerať veľkosť pórov, ortuťovou pórozimetriou atď. [11]

Ortuťová pórozimetria

Metóda štúdia štruktúry poréznych látok založená na jave kapilárnej depresie. Pri ponorení tuhého porézneho materiálu do kvapaliny, ktorá ho zle zmáča (ortuťou), môže kvapalina vniknúť do pórov len pôsobením vonkajšieho tlaku. Z veľkosti tlaku, ktorý je potrebný k vtlačeniu určitého objemu ortuti do pórov, je určený polomer pórov. Medzi veľkosťou tlaku a najmenším polomerom pórov R , ktoré sú pri tomto tlaku ešte zaplnené platí Laplaceova - Youngova rovnica: [11]

$$h \cdot \rho \cdot g = p = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{R} \quad (2)$$

Nevýhodou tejto metódy je, že tento vzťah platí za predpokladu, že póry materiálu majú valcovitý tvar s pevnými stenami, ktoré sa použitým tlakom nedeformujú (predpoklad pravidelného valcovitého póru nie je v reálnej tuhej látke splnený, veličina R má význam efektívneho polomeru). Známa by mala byť tiež hodnota kontaktného uhla - tento predpoklad rovnako nebýva vždy splnený. Povrchové napätie ortuti nezávisí na veľkosti pórov, do ktorého bola ortuť vtlačená, ani na použitom tlaku. Na tlaku závisí povrchové napätie ortuti veľmi málo. [11]

Každý prírastok tlaku spôsobí, že ortuť vnikne do ďalšej frakcie pórov príslušného menšieho polomeru, takže postupným zvyšovaním tlaku a súčasným meraním objemu ortuti vtlačenej do pórov možno zistiť rozdelenie objemu pórov podľa veľkosti. [11]

3.4.2 Ohybová skúška

Skúška ohybom spočíva v plastickej deformácii skúšobného telesa ohybom do dosiahnutia predpísaného uhlu, bez toho aby sa zmenil smer zaťažovania. Skúška ohybom sa realizuje v troch možných usporiadaniach. Najbežnejším je ohýbací prípravok s dvomi podperami a tŕňom, kedy sa pôsobí tŕňom na stred skúšobného telesa, pričom dĺžka podpier a šírka tŕňa musí byť väčšia ako šírka alebo priemer skúšobného telesa. [12]

Skúšobné teleso musí mať kruhový, štvorcový, pravouhlý alebo polygonálny prierez. Musí byť odstránená oblasť materiálu, ktorá podlieha ovplyvneniu strihom, rezaním, plameňom atď. Skúška sa vykonáva v rozmedzí 10-35 °C, ak sa vyžaduje vykonávanie skúšky pri riadených podmienkach, potom musí byť teplota (23±5) °C. [12]

Skúšobné teleso sa ohýba účinkom zaťažujúcej sily v prostriedku medzi podperami na predpísaný uhol. Pri skúške ohybom s podperami a tŕňom sa tyč kruhového alebo obdĺžnikového prierezu položí na dve opory a jeden tŕň pôsobí silou v strede skúšobnej

tyče-skúška trojbodovým ohybom. Účelom skúšky je získať závislosť prehnutia na aplikovanej sile [8]. Pretože priehyb nezávisí len na aplikovanej sile, ale tiež na dĺžke ramena pôsobiacej sily. Uplatňuje sa tu tiež moment sily. Úpravou vzťahov pre jednotlivé veličiny dostaneme vzťah:

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{8 \cdot b \cdot c^2} \quad (3)$$

kde F je aplikovaná sila, L je vzdialenosť podpier, b je hrúbka vzorky a c je polovica výšky vzorky. [8]

3.4.3 Mikrotvrdosť

Vlastnosť materiálu vyjadrená odporom proti deformácii povrchu, ktorá je vyvolaná pôsobením definovaného telesa sa nazýva tvrdosť. Hodnota tvrdosti závisí od komplexných vlastností povrchu skúšobného materiálu ako aj od skúšobných podmienok. Tvrdosť nie je definovaná ako fyzikálna veličina. Medzi statické skúšky tvrdosti patria napríklad skúšky podľa Brinella, Vickersa, Rockwella. [13]

V statických vnikacích metódach je indenter vyrobený z dostatočne tvrdého materiálu a má presne stanovený tvar aj veľkosť. Skúšky sú vykonávané v zariadeniach tvrdomeroch, tie umožňujú zatlačenie indentora do vzorky presne definovanou zaťažujúcou silou. Tvrdosť je určená z deformácie povrchu vzorky. [13]

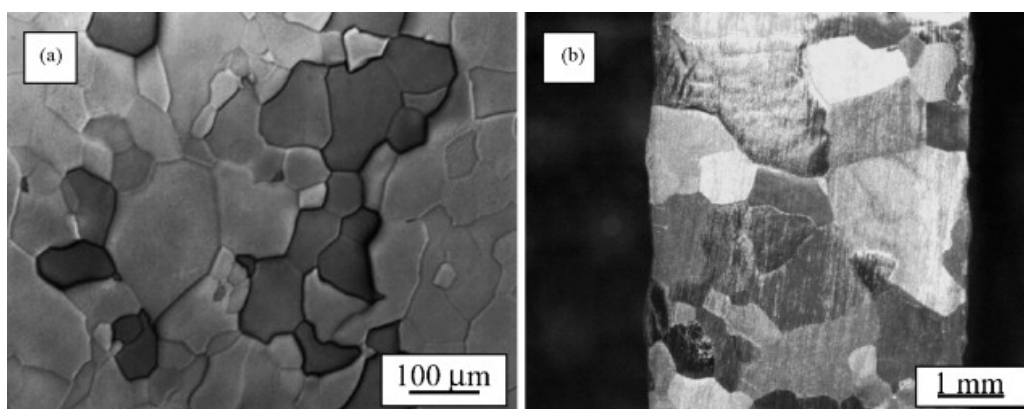
Skúška tvrdosti podľa Vickersa sa v prípade kovových materiálov realizuje podľa normy ČSN EN ISO 6507-1. Podstatou skúšky je vtlačanie pravidelného diamantového štvorbokého ihlana o štvorcovej základni s vrcholovým uhlom 136° do skúšaného materiálu [13]. Výhodou tohto tvaru indentora je, že v širokom intervale zaťažujúcich síl sú si vtisky geometricky podobné a vyhodnotená veličina nezávisí na podmienkach skúšky. [8]

Vickersovu metódu je možné uskutočniť pri veľmi malých zaťaženiach od 1 až do 10^{-3} N, naproti tomu pomerne malá veľkosť vtisku znamená, že deformáciou je zasiahnutý malý objem materiálu. Metóda je vhodná pre homogénne materiály s vyššou tvrdosťou [8]. Pri meraní mikrotvrdomerov sa využíva skúšobné zaťaženie v rozmedzí 0,09807 - 1,961 N a značí sa HV 0,01 - 0,2 v závislosti na zaťažení. [norma ČSN EN ISO 6507-1]

Súčasn   výskumy zaoberajúce sa zinkom

Mechanick   vlastnosti vysokočistého polykryštalického Zn

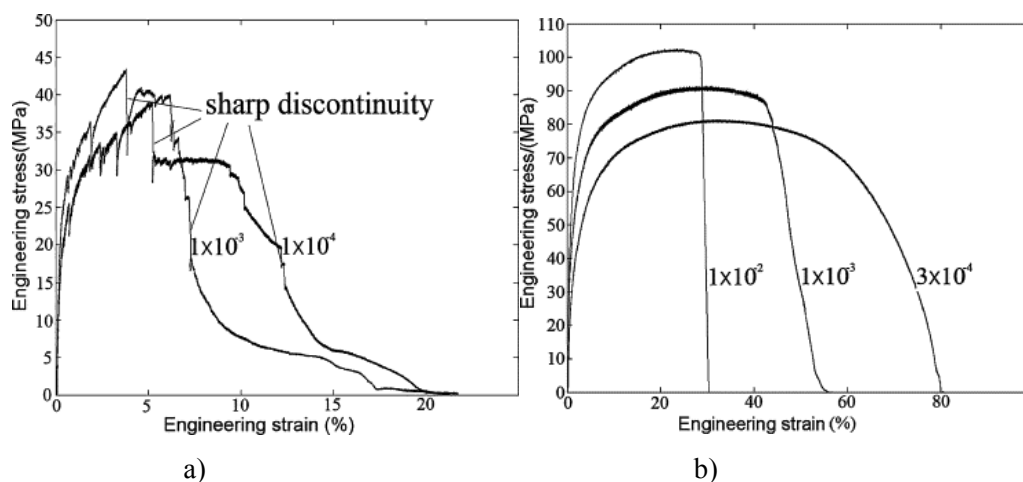
J. H. Liu a kol. skúmali poruchy a správanie sa polykryštalického Zn v lome pri rôznych rýchlostiach deformácie. Pou  žitou surovinou bol vysoko  ist  y odliatok Zn v tvare tyčinky, ktorý bol umiestnený do vákuovej pece v grafitovej forme. Pec bola vyvakuovaná a následne naplnená argónom na tlak 1,5 atm. Na odstránenie kyslička bol tento postup zopakovaný dvakrát. Materiál bol taven  y v argónovej atmos  f  re pri teplote 520 Č počas 4 h, potom boli odliate 12 mm hrub   dosky. Tieto dosky boli následne valcované za tepla pri 320 Č na hrúbku 6 mm a ochladené na izbovú teplotu. Jedna séria vzoriek bola   ihan  a pri teplote 150 Č počas 2 h a druhá pri 260 Č tak isto počas 2 h. Vzorky   ihan  e pri 150 Č boli leptané roztokom zlo  en  m z 20 g CrO  ₃, 1,5 g Na  ₂SO  ₄ a 100 ml destilovanej vody. Vzorky   ihan  e pri 260 Č leptané zriedenou H  ₂SO  ₄. Ich mikroštruktúra je zobrazená na obr. 3.5. [14]



Obr. 3.5 Mikroštruktúra vzoriek (a)   ihan  e pri 150 Č, (b)   ihan  e pri 260 Č [14]

Pri nižšej teplote vznikla jemnej  šia štruktúra o veľkosti zŕn približne 70   m a pri vyššej teplote vznikli hrubozrnné štruktúry o veľkosti zŕn v      ch ako 1 mm. [14]

Ťahové skúšky boli vykonané prístrojom Instron 8871 s rýchlosťami deformácie 10  ⁻⁴ s⁻¹, 3  10  ⁻⁴ s⁻¹, 10  ⁻³ s⁻¹ a 10  ⁻² s⁻¹ pri izbovej teplote na vzduchu. Krivky závislosti napätia na deformácii sú uvedenn  e na obr. 3.6 pre hrubozrnné vzorky a pre jemnozrnné vzorky. [14]



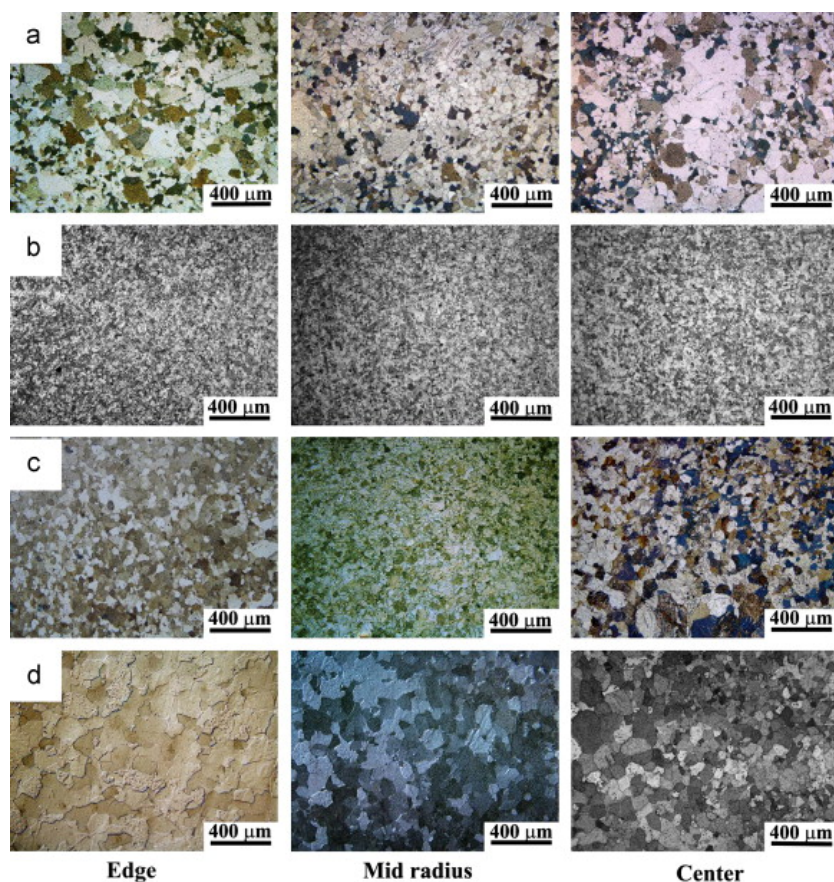
Obr. 3.6 Ťahové krivky, rôzne rýchlosti deformácie pre hrubozrnné vzorky (a) a pre jemnozrnné vzorky (b) [14]

engineering stress - pracovné napätie, *engineering strain* - pracovné predĺženie, *sharp discontinuity* - skoková zmena

Z obr. 3.6-a vyplýva, že vzorky žíhané pri teplote $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ dosiahli približne 40 MPa pevnosti v ťahu pri najvyššej rýchlosti deformácie, zatiaľ čo vzorky žíhané pri teplote $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Obr. 3.6-b) dosiahli maximálnej hodnoty pevnosti v ťahu približne 100 MPa pri najvyššej rýchlosti deformácie. So vzrastajúcou deformačnou rýchlosťou sa zvyšovala pevnosť vzoriek v ťahu, čo bolo spôsobené tým, že pri nižších deformačných rýchlostiach dochádzalo vo vnútri materiálu najskôr k tvorbe trhlín, pri vyšších deformačných rýchlostiach došlo k lomu vzorky v celom priereze bez vzniku trhlín. [14]

Štruktúra a mechanické vlastnosti čistého Zn

B. Srinivasarao a kol. sa zaoberali štúdiom prípravy čistého zinku vysokotlakou torziou (HPT) a stanovením mechanických vlastností. Použitý bol komerčne čistý zinok vo forme extrudovanej tyče s priemerom 10 mm a dĺžkou 100 mm. Materiál bol homogénny a pozostával z rekryštalizujúcich rovnoosých zŕn s priemernou veľkosťou zrna $48\text{ }\mu\text{m}$. Tyč bola následne rozdelená na menšie vzorky s hrúbkou 0,9 mm kolmo na os vytlačania. Za použitia vysokého tlaku 1 GPa bol metódou HPT pripravený materiál pri krútiacej rýchlosti $0,1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Počet otočení bol 0, 1, 3 a 5. [15]

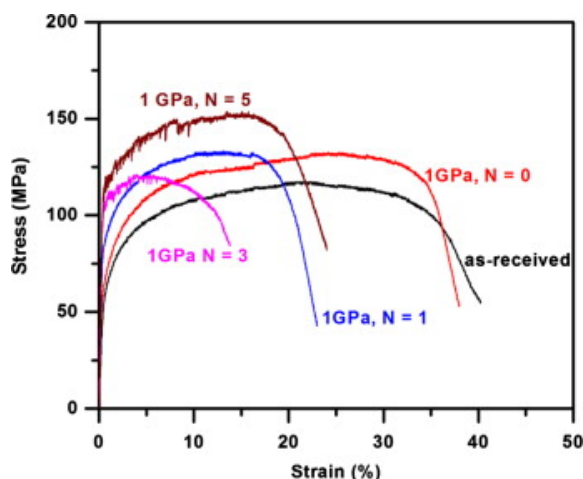


Obr. 3.7 Optické mikrosnímky čistého Zn, HPT, tlak 1 GPa, počet otáček (a) 0 (b) 1 (c) 3 (d) 5 [15]

Obr. 3.7 ilustruje mikroštruktúru HPT spracovaných vzoriek v rovine rovnobežnej s povrchom disku v blízkosti okraja disku, v polovici polomeru a v strede. Po čistej kompresii tlakom 1 GPa bola mikroštruktúra heterogénna (Obr. 3.7) tvorená veľkými zrnami rozptýlenými v matrici zrn jemnejších s priemernou veľkosťou 59 μm . Vplyvom šmykovej deformácie pod tlakom 1 GPa (Obr. 3.7) došlo k zjemneniu zrna na 20 μm v celej vzorke. Po otočení materiálu 3 a 5-krát nastalo zväčšenie priemernej veľkosti zrn na 48 μm a 80 μm (Obr. 3.7). [15]

V práci bola ďalej zistená zvyšujúca sa pevnosť v ohybe materiálu Zn s použitím HPT oproti extrudovanému Zn. Priebehy ťahových kriviek sú znázornené na obr. 3.8. U materiálu pripraveného HPT s počtom otočení 0, bolo nameranej maximálnej pevnosti v ťahu 125 MPa, zvyšovaním otáčok dochádzalo k zvyšovaniu pevnosti v ťahu až na maximálnu hodnotu dosiahnutú pri počte otáčok 5, 150 MPa. [15]

Tvrdosť u všetkých vzoriek zostáva približne rovnaká v rozmedzí 30-40 HV 0,49.



Obr. 3.8 Závislosť pevnosti v ťahu Zn pripraveného HTP [15]

Strain - predĺženie, stress - napätie v ťahu, as-recieved - obdržaný polotovár

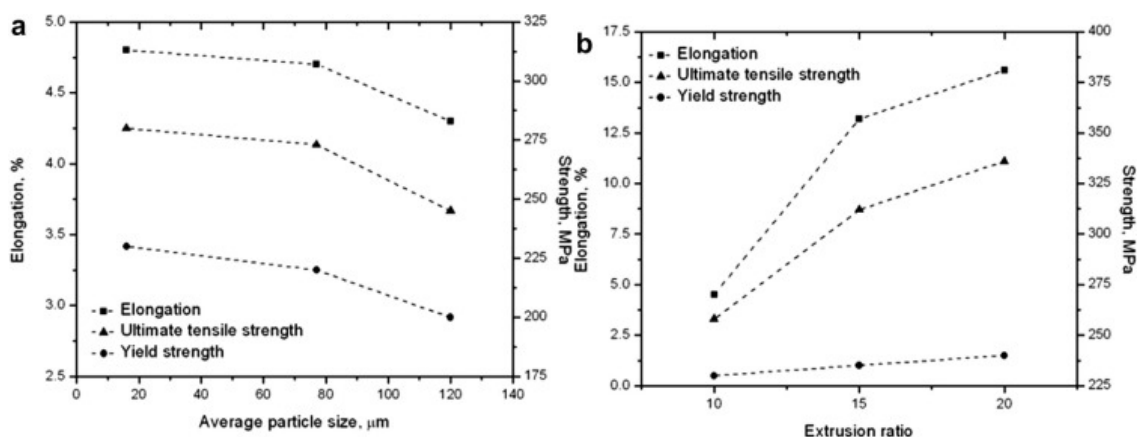
Mikroštruktúra a mechanické vlastnosti zliatiny Mg-Zn-Y

Zlatina Mg-Zn-Y s obsahom 95% horčíka, 4,3% zinku a 0,7% yttria, ktorou sa zaoberali H. Asgharzadeh a kol. bola vyrobená metódou práškovej metalurgie. Prášok bol pripravený atomizáciou inertným plynom (argónom). Častice prášku s rôznou veľkosťou boli následne rozdelené sieťovou metódou. Žiňaním pri teplote 230 °C po dobu 20 min bol prášok zbavený plynov. Extúznou metódou pri teplote 380 °C a pri tlaku 200 MPa bol zhutnený materiál vytlačený v extrúzných pomeroch 10:1, 15:1, a 20:1. Pripravené materiály boli analyzované z hľadiska mechanických vlastností. Skúšky ťahom boli vykonané za laboratórnej a zvýšených teplôt pri 300 a 350 °C. Pomocou SEM bolo zistené, že častice nadobúdajú guľovitej morfológie, ktorá je výsledkom atomizácie plynom. Zloženie jednotlivých fáz bolo analyzované metódou röntgenovej difrakcie. Mikroštruktúra pripravených práškov bola tvorená zrnami Mg tuhého roztoku a časticami Mg_3Zn_6Y (I-fázy) na ich hraniciach, ktorých veľkosť sa pohybovala do 100 nm. V matrici tuhého roztoku sa vyskytovali ihlicovité precipitáty binárnej zlúčeniny Mg-Zn s veľkosťou menšou než 70 nm. Vo výtlačnom pomere 10:1 bolo spozorované nedokonalé stlačenie zrn vzorky. S využitím extrúzného pomeru 20:1, boli už všetky zrná stlačené. [16]

V štúdiu bolo zistené, že použitím jemnejších častíc bola dosiahnutá vyššia hustota a lepšie mechanické vlastnosti zliatiny Mg-Zn-Y. Štruktúra bola menej pórovitá a homogénna s hladším povrchom častíc. Jemnejšie častice vytlačané za horúca vykazovali aj väčšiu odolnosť voči šmykovej deformácii. [16]

Zliatiny $MgZn_{4.3}Y_{0.7}$ vykazovali dobré ťahové vlastnosti. Pri laboratórnej teplote bolo dosiahnutej maximálnej pevnosti v ťahu 336 MPa pri predĺžení o 15,6 % a pri zvýšenej teplote

300 °C vykazovali zliatiny vysokú medzu klzu 252 MPa zároveň bola nameraná maximálna pevnosť v ťahu 308 MPa (Obr. 3.9).



Obr. 3.9 Závislosť pevnostných charakteristík a predĺženia na veľkosti častíc (a) a na extrúznom pomere (b) [16]

Elongation - predĺženie, extrusion rate - extrúzný pomer, strength - pevnosť, yield strength - medza klzu v ťahu, ultimate tensile strength - medza pevnosti v ťahu

Vplyv Zn na mechanické a korózne vlastnosti zliatiny Mg-Zn-Mn

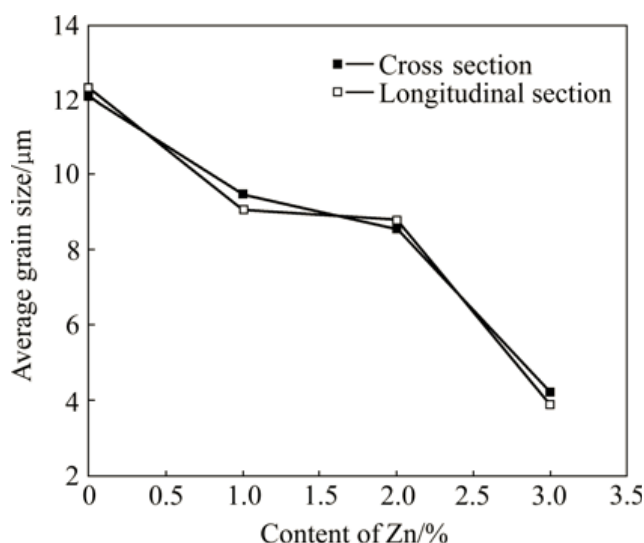
Dong-song Yin a kol. študovali vplyv zinku na mikroštruktúru, mechanické a korózne vlastnosti zliatiny Mg-Mn. Zliatiny Mg-Mn, Mg-1Zn-Mn, Mg-2Zn-Mn, Mg-3Zn-Mn (Tab. 3.3) boli pripravené liatím a následnou extrúziou pripravených ingotov pri teplote 280 °C a výtlačnom pomere 10:1. [17]

Tab. 3.3 Chemické zloženie zliatín Mg-Zn-Mn (hm.%) [17]

Zliatina	Zn	Mn	Al	Fe	Ni	Cu	Mg
Mg-Mn	-	1,13	<0,3	<0,01	<0,005	<0,005	Bal.
Mg-1Zn-Mn	1,05	1,10	<0,3	<0,01	<0,005	<0,005	Bal.
Mg-2Zn-Mn	2,10	1,11	<0,3	<0,01	<0,005	<0,005	Bal.
Mg-3Zn-Mn	3,05	1,08	<0,3	<0,01	<0,005	<0,005	Bal.

Na zistenie koróznej odolnosti boli vykonané ponorové skúšky a potenciodynamické skúšky v SBF roztoku (simulovaná telesná tekutina). Štúdie ukázali, že prítomnosť Zn výrazne zjemňuje veľkosť zrna vytlačanej Mg-Mn zliatiny. Bolo dokázané, že zvýšením prídavku zinku z 0 na 3 % sa veľkosť zŕn zmenšovala z 12 na 4 μm . Zvýšením obsahu zinku na 3 % sa zvýšila pevnosť v ťahu na 315 MPa čo je o 54,7 MPa viac v porovnaní so zliatinou Mg-Mn. Taktiež

došlo k zvýšeniu medze klzu v ťahu na 275 MPa čo je o 69,7 MPa viac ako u zliatiny Mg-Mn. Naopak predĺženie kleslo so zvyšujúcim sa obsahom Zn. Zinok tiež ovplyvnil korózne vlastnosti zliatiny. Korózna odolnosť Mg-Zn-Mn zliatin sa s obsahom Zn zlepšila, jeho obsah však musí byť nižší než 3 %. Najlepšie antikorózne vlastnosti zabezpečil Zn s obsahom 1 % . Extrudovaná zliatina bola na priereze zložená prevažne z rovnoosých zŕn, v pozdĺžnom reze boli niektoré zrná podlhovasté. Veľkosť zrna klesla s nárastom obsahu Zn (Obr. 3.10). Veľkosť zŕn zliatiny s 3% obsahom Zn bola 4,2 μm na priereze a 3,9 μm pozdĺžneho úseku. [17]



Obr. 3.10 Závislosť priemernej veľkosti zŕn na obsahu Zn [17]

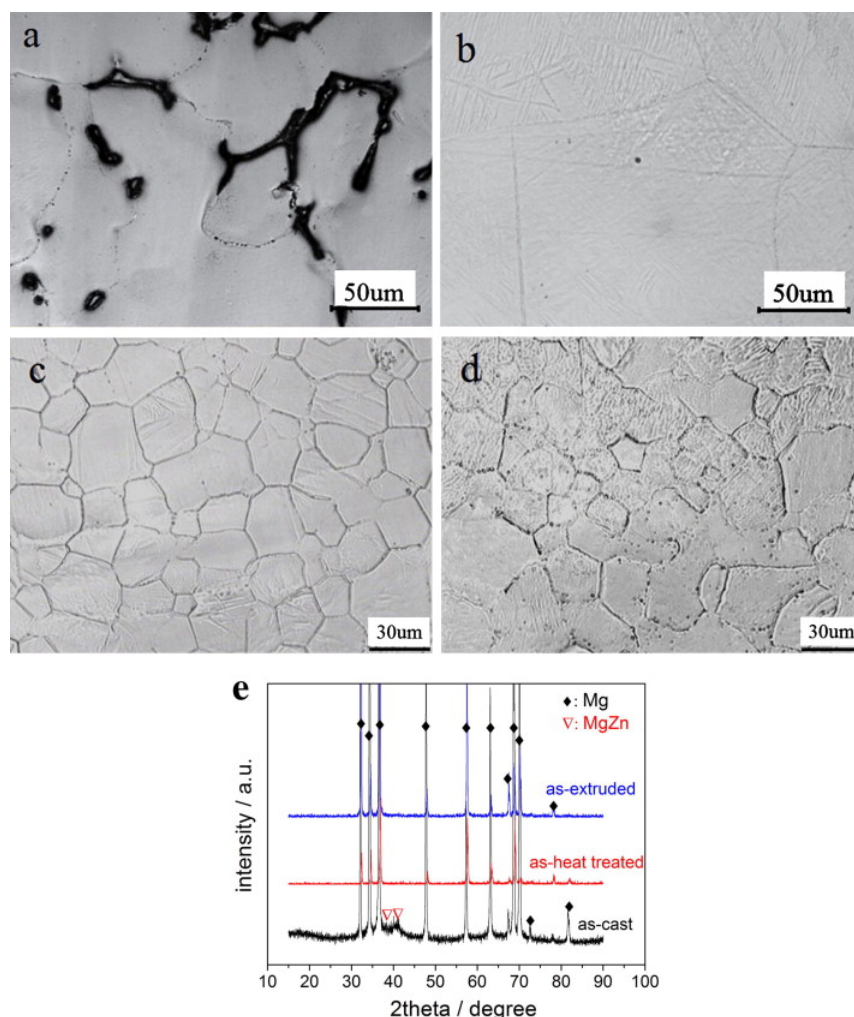
average grain size - priemerná veľkosť zrna, content of Zn % - obsah Zn v percentách

Zliatina Mg-Zn

Štúdiom binárnej zliatiny Mg-Zn, ktorá bola skúmaná ako odbúrateľný biomedicínsky materiál sa zaoberal S. Zhang a kol. Zliatiny Mg-Zn s obsahom 6 hm.% Zn boli pripravované z čistých práškov Mg a Zn pri teplote cca 700-750 °C v grafitovom tégliku s vysokou čistotou. Tavenina bola po dobu 30 min udržiavaná a miešaná a pri teplote 700 °C bola odliata do oceľovej formy. Aby nedochádzalo ku korózii v celom procese tavenia a odlievania bola použitá ochranná argónová atmosféra. Vzniknutý ingot bol žiňaný pri teplote 350 °C po dobu 2 h a následne zakalený do vody. Odliatok bol extrudovaný za tepla pri 250°C s výtlačným pomerom 8:1. Boli vyrobené guľaté vzorky s priemerom 11,3 mm a výškou 2,0 mm. Následne bola vykonaná ťahová a tlaková skúška. [18]

Na (Obr. 3.11-a) boli pozorované dve fázy, kde matrica bola tvorená fázou α a fázou γ Mg-Zn tvoriacu precipitáty na hranici zŕn. Na obr. 3.11 možno pozorovať jednu fázu po kalení - presýtený tuhý roztok (Obr. 3.11-c). Takto upravený materiál bolo následne jednoduchšie

spracovať metódou extrúzie. Na (Obr. 3.11-d) došlo zjemnením štruktúry po extrúzii k zlepšeniu mechanických vlastností bez akýchkoľvek pozorovaných precipitátov alebo nečistôt. [18]



Obr. 3.11 Snímka mikroštruktúry (a) zliatiny Mg-Zn po odliatí, (b) zliatiny Mg-Zn po kalení, (c) zliatiny Mg-Zn po extrúzii, (d) za tepla extrudovaného Mg, (e) XRD zliatiny Mg-Zn [18]

Na obr. 3.11 je mikroštruktúra čistého Mg extrudovaného za rovnakých podmienok, veľkosť zŕn bola rovnaká ako v prípade zliatiny. Výsledky röntgenovej difrakcie XRD (Obr. 3.11-c) ukázali, že možno jasne identifikovať maximá γ -MgZn v odliatku vzorky, zatiaľ čo po tepelnom spracovaní a extrúzii vzorky vrcholy γ -MgZn zmizli, čo korešponduje s optickými mikroštruktúrami na (Obr. 3.11-a-c). [18]

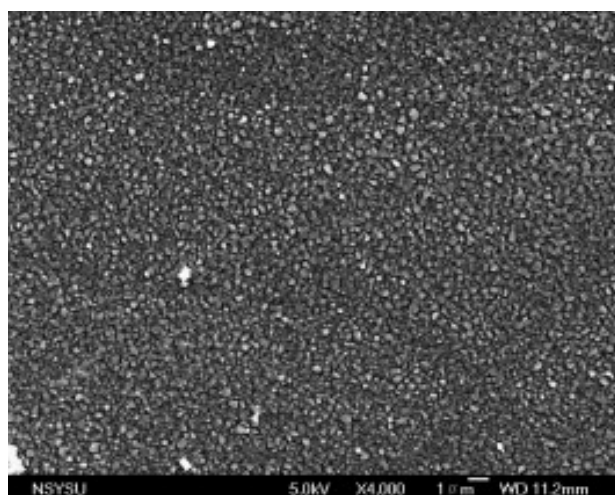
V štúdií bolo zistené, že mechanické vlastnosti zliatiny Mg-Zn sú vhodné pre použitie implantátov, pevnosť v ťahu a ťažnosť dosahovali cca 279,5 MPa pri predĺžení 18,8 % po degradácii vykonávanej v SBF s pH = 7,44 a pri teplote $37 \pm 0,5$ °C. [18]

Jemnozrnná zliatina Mg-Al-Zn

C. I. Chang a kol. sa vo svojej práci zaoberali vznikom ultrajemnej zliatiny Mg-Al-Zn s veľkosťou zŕn 100 – 300 nm metódou trecieho premiešania (FSP - friction stir processing). Symetria tesne usporiadanej hexagonálnej štruktúry mala za následok zlú tváriteľnosť a ťažnosť blízko pri izbovej teplote, riešením bola príprava ultrajemnozrnej štruktúry. FSP je metóda kde lokalizovaný ohrev je produkovaný vytváraním trenia medzi rotujúcim nástrojom a obrobkom. Počas tohto procesu bol materiál podrobený intenzívnej plastickej deformácii pri zvýšených teplotách, čím došlo k výraznému zjemneniu zrna.

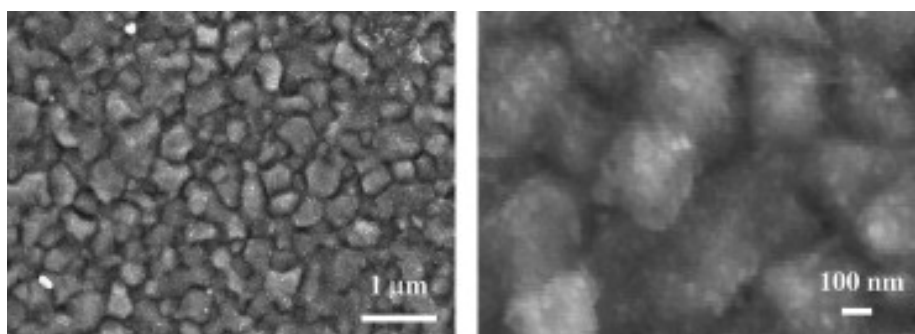
V štúdiu boli použité horčíkové zlatiny AZ31 s 3,02 % Al, 1,01 % Zn, 0,30 % Mn v hm.%. Vzorky s dĺžkou 300 mm a priemerom 178 mm mali takmer rovnooseé 75 μm zrná. Test tvrdosti podľa Vickersa bol vykonaný pri zaťažení 200 g po dobu 10 s. Štruktúra zŕn na prierezových rovinách bola skúmaná pomocou SEM a OM. Priemerná hodnota tvrdosti prijatej vzorky AZ31 bola 50 HV. Na vykonanie FSP bol použitý prístroj s priemerom ramien 10 mm, priemerom kolíka 3 mm a o dĺžke 3 mm. Rýchlosť otáčania nástroja bola 1200 $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$ s postupujúcou rýchlosťou 28 až 33 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ s použitým uhlom náklonu 1,5°. Za účelom prenosu tepla medzi nástrojom a vzorkou boli použité medené formy a tekutý dusík. [19]

Veľkosť zrna v blízkosti horného povrchu vrstvy v kontakte s ramenom nástroja bol väčší v dôsledku vyššieho a dlhšieho pôsobenia tepla a pomalšou rýchlosťou chladenia. Obr. 3.12 znázorňuje mikroštruktúru predvalkov vzorky AZ31 po jednom FSP rýchlosťou 28 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$. [19]



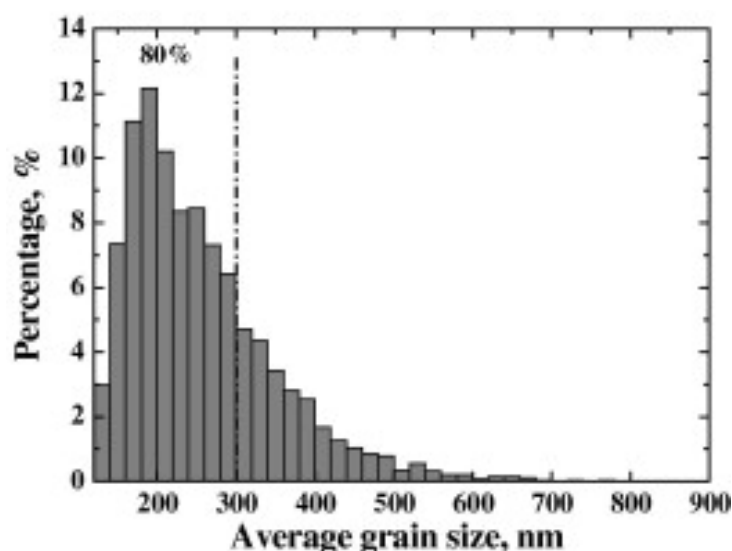
Obr. 3.12 Snímka mikroštruktúry predvalkov vzorky AZ31 po jednom FSP rýchlosťou 28 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [19]

Na obr. 3.13 je znázornená mikroštruktúra vzorky AZ31 po jednom FSP rýchlosťou 33 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$.



Obr. 3.13 Snímka mikroštruktúry vzorky AZ31 po jednom FSP rýchlosťou $33 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [19]

Na obr. 3.14 je znázornený graf rozdelenia zŕn podľa veľkostí vo vzorke AZ31 po jednom FSP s rýchlosťou $33 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.



Obr. 3.14 Graf percentuálneho zastúpenia priemernej veľkosti zŕn v nm vo vzorke AZ31 po jednom FSP rýchlosťou $33 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ [19]

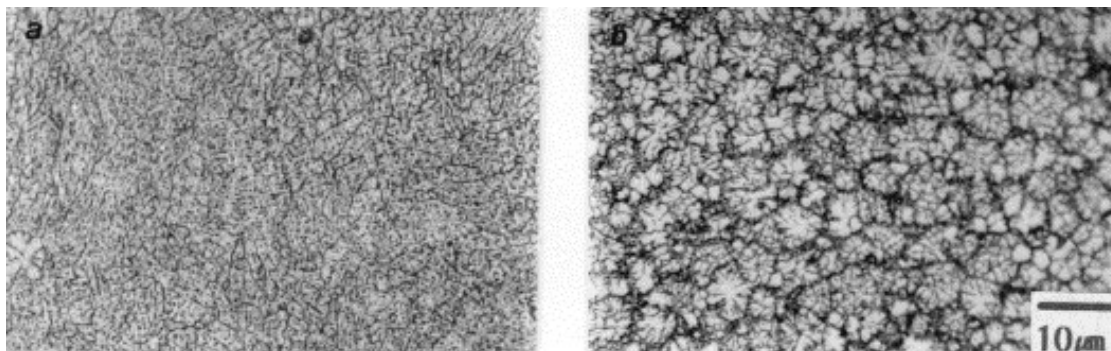
Graf ukazuje veľkosť zŕn menej ako 100 nm do 500 nm a viac ako 80 % zŕn boli rafinované na menej ako 300 nm. Priemerná veľkosť zrna sa pohybovala v rozmedzí 200-280 nm. [19]

Mikroštruktúra a pevnosť rýchlo stuhnutých a extrudovaných Mg-Zn zliatín

D.Y. Maeng a kol. sa v štúdiu zaoberali zliatinami Mg-Zn, ktoré mali primeranú silu a odolnosť voči korózii v dôsledku tvorby metastabilnej fázy. [20]

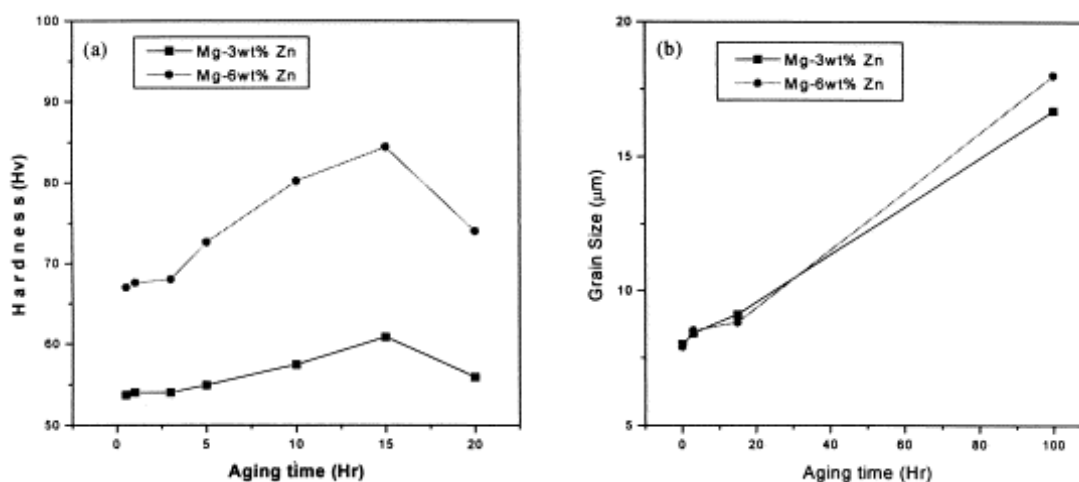
Za účelom prípravy rýchlo tuhúcich vložiek ľahkých zliatín Mg-Zn, boli pretavené v elektrickej peci pri teplote 200 K, predzliatiny Mg-Zn s obsahom Mg-3hm%Zn a Mg-6hm%Zn. Zliatiny boli vyrobené v podobe valcovej tyče s priemerom 100 mm. Pripravené „vložky“ boli za studena zhutnené na 85 % teoretickej hustoty a následne boli odplynené.

Na obr. 3.15 je znázornená mikroštruktúra zliatín Mg-3hm.%Zn a Mg-6hm.%Zn pomocou OM. [20]



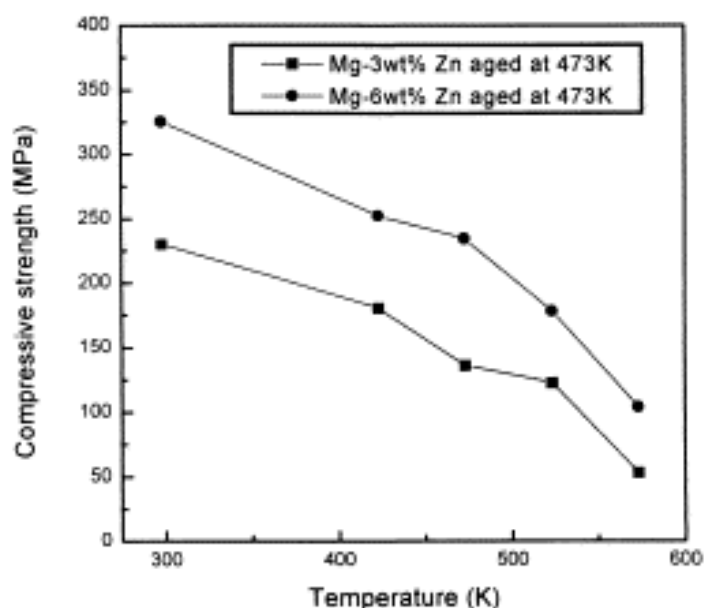
Obr. 3.15 Snímka mikroštruktúry zliatín Mg-3hm.%Zn a Mg-6hm.% Zn pomocou OM [20]

Obe zliatiny boli tvorené rovnoosými α -Mg dendritmi s veľkosťou 5-6 μm . K zvýšeniu hraničnej oblasti zrna došlo pri zliatine s obsahom 6 hm.% Zn. Obr. 3. znázorňuje tvrdosť a veľkosť zŕn oboch zliatín pri teplote 473 K.



Obr. 3.16 Graf zmeny tvrdosti (a) a veľkosti zrna (b) vrstvičky zliatín Mg-Zn pri teplote 473 K ako funkcia času starnutia [20]

Zvýšenie tvrdosti oboch zliatín bolo možné spozorovať do 15 h, potom nasledovalo rýchle zníženie. Z (Obr. 3.16) možno pozorovať maximum tvrdosti 60 HV pre zliatinu Mg-3hm.% Zn a pre zliatinu Mg-6hm.%Zn 84 HV s časom starnutia 15 h. Zvýšenie tvrdosti vplyvom tepelného spracovania počas 15 h malo za následok vznik precipitátov Mg-Zn. Na obr. 3.17 sú znázornené zmeny pevnosti oboch zliatín pri skúške tlakom. [20]



Obr. 3.17 Graf závislosti zmeny pevnosti v tlaku na teplote zliatín Mg-3hm.%Zn a Mg-6 hm.%Zn [20]

Z grafu vyplýva, že so zvyšujúcou sa teplotou pevnosť v tlaku klesla, pravdepodobne z dôvodu tepelnej nestability precipitátov MgZn. Bolo zistené, že vyššiu pevnosť v tlaku mala zliatina obsahujúca 6 hm.% Zn s maximálnou hodnotou pevnosti v tlaku 325 MPa. Pri izbovej teplote bola nameraná pevnosť v tlaku zliatiny obsahujúcej 6 hm.% Zn 350 MPa a zliatiny obsahujúcej 3 hm.% Zn 220 MPa, pričom predĺženie u zliatiny obsahujúcej 3 hm.% Zn bolo lepšie 0,27 ako u zliatiny obsahujúcej 6 hm.% Zn 0,14. [20]

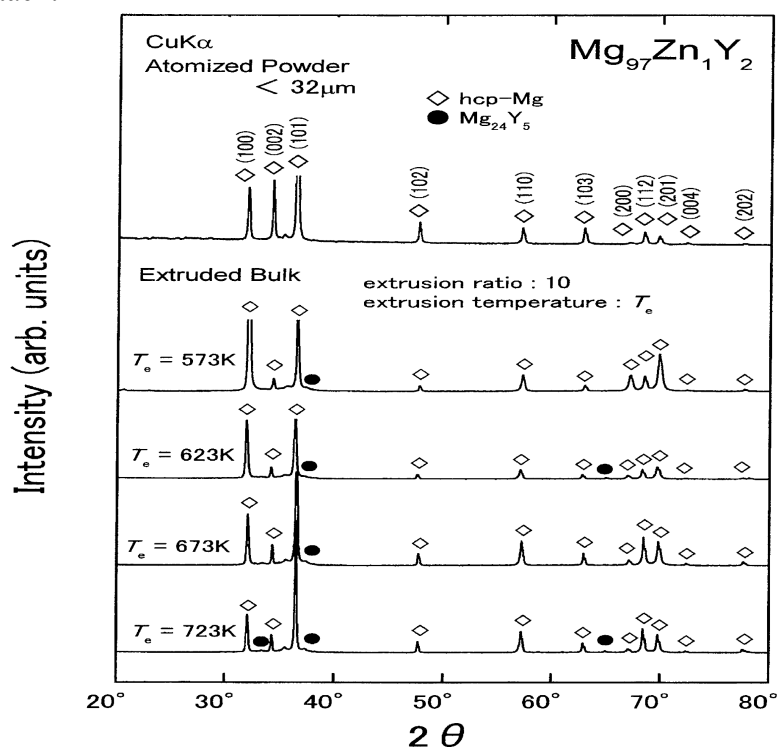
Rýchlo tuhnúca prášková metalurgia zliatín $Mg_{97}Zn_1Y_2$ s vynikajúcimi vlastnosťami medze klzu v ťahu viac ako 600 MPa

Nanokryštalické rýchle tuhnúce (RS) zliatiny pripravené postupmi práškovej metalurgie (P/M) vykazovali dobrú pevnosť v ťahu, ale s veľmi zlou ťažnosťou. Práca Y. Kawamuru a kol. sa zaoberala vyvinutím vysokopevnej RS P/M zliatiny horčíka s dostatočnou ťažnosťou pre praktické použitie. [21]

Pre predbežné hodnotenie materiálu boli pripravené pásy z taveniny liatím na rotujúci valec s rýchlosťou otáčania $42 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Pripravené pásy boli žihané vo vákuu pri teplote 673 K. Bola meraná tvrdosť podľa Vickersa a ťažnosť bola posudzovaná na základe skúšky ohybom. Vzorky, ktoré boli schopné sa ohnúť o 180° boli posúdené ako ťažné. [21]

Ingoty zliatiny boli pripravené indukčným tavením zmesi čistých kovov v inertnej atmosfére argónu. RS prášky boli vyrobené rozprašovaním taveniny plynom (héliom) pri tlaku 9,8 MPa a pri teplote roztavenej zliatiny 1040 K. Prášky boli následne preosievané, tie s veľkosťou častíc

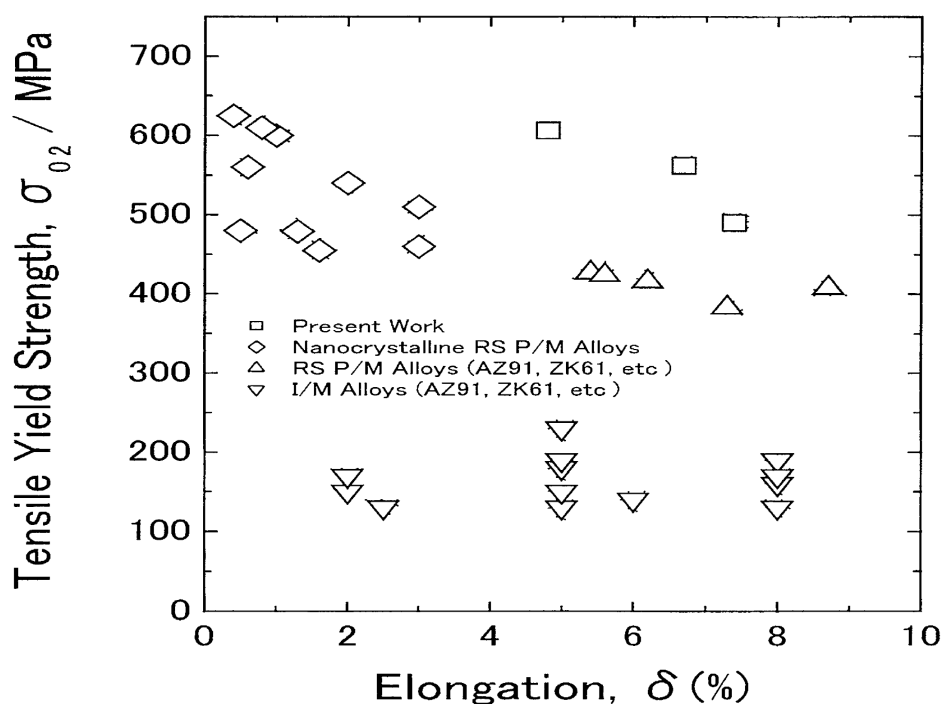
menšou ako 32 μm boli za studena lisované do medenej formy s vonkajším priemerom 23 mm a s vnútorným priemerom 20 mm. Ďalej boli upravené odplynením pri izbovej teplote. Následne boli vytlačané pri vytlačacom pomere 10:1 v rozmedzí teplôt 573-723 K rýchlosťou 2,5 mm·s⁻¹. Štruktúra atomizovaných práškov a ich extrudovaných zliatin bola skúmaná pomocou XRD a TEM. Ťahová skúška bola vykonaná použitím testovacieho stroja Instron. Obr. 3.18 ukazuje XRD analýzu vzorky RS P/M Mg₉₇Zn₁Y₂ pri rôznych teplotách.



Obr. 3.18 XRD analýza vzorky RS P/M vzorky Mg₉₇Zn₁Y₂ pri rôznych teplotách [21]

Zliatiny RS P/M pozostávali prevažne z HCP-Mg. Intenzita čiary (002) bola nižšia, čo mohlo byť spôsobené štruktúrou. [21]

Obr. 3.19 ukazuje vzťah medzi medzou klzu a predĺžením zliatiny RS P/M Mg₉₇Zn₁Y₂ a iných zliatin.



Obr. 3.19 Závislosť predĺženia na medze klzu RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$; RS P/M AZ91, ZK61; I/M zliatin AZ91, ZK61 [21]

Zo závislosti vyplýva, že zliatiny RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ vykazovali dobrú pevnosť a súčasne ohybnosť. Hustota zliatiny bola $1,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Špecifická pevnosť v ťahu dosahovala maximálnej hodnoty $329 \text{ MPa}/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a Youngov modul $1,92 \text{ GPa}^{1/3}/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Výskumom bolo zistené, že špecifická pevnosť v ťahu bola asi štyrikrát vyššia u RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ ako u AZ91-T6 I/M, taktiež špecifická medza pružnosti, špecifický Youngov modul dosahovali oveľa vyšších hodnôt ako u obvyklých zliatin Ti-6Al-4V a 7075-T6 hliníkovej zliatiny. RS P/M $Mg_{97}Zn_1Y_2$ zliatiny vyvinuté v tejto štúdii mali vysokú medzu klzu, primeranú ťažnosť vysokú pevnosť pri zvýšenej teplote, vysokú teplotnú stabilitu pri vysokej deformačnej rýchlosti. Pevnosť v ťahu a ťažnosť mali hodnotu 480-610 MPa a 5-16 %. [21]

4 Experimentálna časť

4.1 Metodika a experimentálne zariadenia

Chemická analýza práškoveho Zn bola vykonaná pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu ZEISS EVO LS 10 (SEM) metódou energiovo disperznej analýzy (EDS).

Manipulácia bola vykonávaná v rukavicovom boxu Nitrogen Dry Box 850-NB/110 za prítomnosti inej atmosféry dusíka s čistotou 5.0. Do lisovacích foriem s vnútorným priemerom 20 mm bolo nadávkované 11.2 g práškoveho Zn. Lisovníkmi bol prášok v lisovniciach uzavretý a následne dvojčinne lisovaný univerzálnym testovacím zariadením Zwick Z250 Allround-Line.

Najprv boli pripravené vzorky metódou lisovania za studena. Použité boli lisovacie tlaky v rozmedzí 100-500 MPa. Rýchlosť lisovania bola 2 mm/min.

Pre spekanie boli vzorky lisované za studena zatavené v samostatných sklenených ampuliach, ktoré boli naplnené argónom o čistote 4.6. Sklenené ampule so vzorkami boli vložené do pece, ktorá bola vyhriata na teplotu 400 °C. Spekanie prebiehalo počas 1 h, po uplynutí doby spekania boli z pece vybraté a voľne ochladené na vzduchu.

Ďalej boli vzorky pripravené spekaním pri lisovaní za tepla tlakmi 100 – 500 MPa pri teplote 400 °C. Pórovitosť po procese lisovania a spekania bola vyhodnocovaná na základe pomeru objemovej hustoty k hustote teoretickej ($7,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Objemová hustota bola stanovená z rozmerov a hmotnosti vzorky. Podmienky spracovania experimentálnych materiálov sú uvedené v tab. 4.1.

Tab. 4.1 Podmienky lisovania experimentálneho materiálu z čistého Zn

	Lisovanie za studena	Spekanie 400 °C	Lisovanie za tepla 400 °C
100 MPa	✓	✓	✓
200 MPa	✓	✓	✓
300 MPa	✓	✓	✓
400 MPa	✓	✓	✓
500 MPa	✓	✓	✓

Experimentálny materiál bol delený na univerzálnom rozbrušovacom prístroji Secotom 50. Vzorky boli zaliate do epoxidovej živice, vybrúsené a vyleštené na automatickej brúske Tegramin-25. Pre účely brúsenia boli využité kompozitné brúsne kotúče o zrnitosti 320, 600 a 1200 a kompozitný kotúč pre jemné brúsenie s veľkosťou zrna 9 μm . Na leštenie boli využité 3 μm , 1 μm a 0,25 μm diamantová pasta. Počas prípravy metalografických vzoriek bolo použité zmáčadlo izopropanol, zvolené s ohľadom na nízku koróznú odolnosť vzoriek.

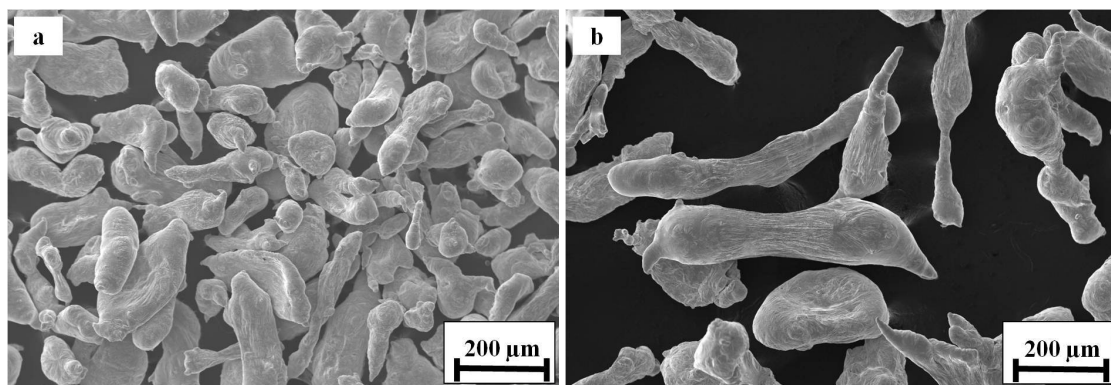
Svetelným mikroskopom Zeiss Axio Observer Z1M pri zväčšení objektívu 25 \times až 500 \times bola študovaná mikroštruktúra. Mikrotvrdosť podľa Vickersa bola meraná na prístroji LM 248at spoločnosti LECO pri zaťažení 25 g podľa normy ČSN EN ISO 6507-1. Pomocou programu AHM43-Series od firmy LECO bolo meranie vyhodnotené.

Ďalej boli pripravené vzorky o rozmeroch 4 \times 4 \times 18 mm pre hodnotenie mechanických charakteristík pomocou skúšky trojbodovým ohybom, ktorá bola vykonaná na univerzálnom trhácom stroji Zwick Z020 podľa ČSN EN ISO 7438. Vzdialenosť podpier bola 16 mm a hodnota polomeru tŕňa bola 2,5 mm.

Rastrovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) ZEISS EVO LS10 pri zväčšení 2000 \times a 5000 \times bolo vykonané fraktografické hodnotenie vzoriek. Dokumentácia bola prevedená v zhodnej orientácii so smerom šírenia lomu.

4.2 Základný materiál

V experimentálnej časti bol použitý zinok vo forme kovového prášku s čistotou 99,8 % s priemernou veľkosťou častíc 150 μm dodaný spoločnosťou Goodfellow Cambridge Limited. Štúdiom mikroštruktúry základného materiálu pomocou SEM bolo zistené, že prášok obsahuje častice globulárneho a tyčinkového tvaru (Obr. 4.1). Častice vykazujú značnú distribúciu veľkostí častíc. Najväčšie častice sú väčšie než 300 μm , najmenšie častice dosahujú rozmerov cca 100 μm . Chemické zloženie prášku je uvedené v tab. 4.2. Z chemickej analýzy vyplýva, že prášok obsahuje okolo 2,5 hm. % O.



Obr. 4.1 (a) štruktúra SEM práškoveho Zn, (b) detail častice

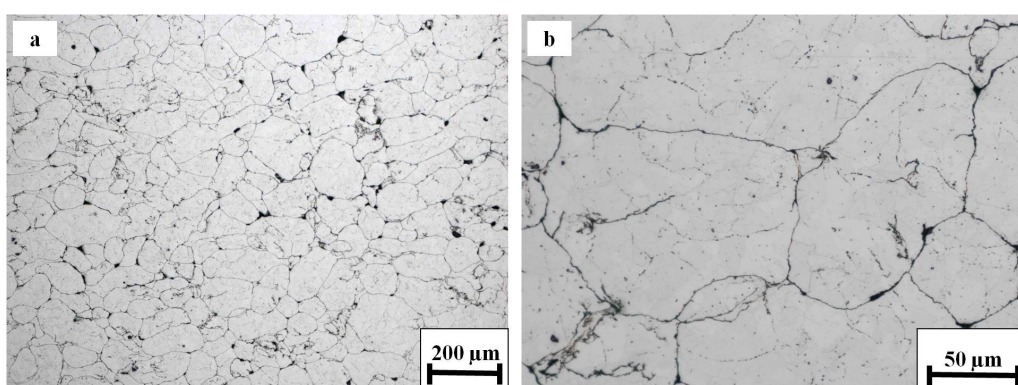
Tab. 4.2 Chemické zloženie Zn prášku získané metódou EDS

Prvok	Zn	O
hm %	97,5 \pm 0,4	2,5 \pm 0,4
at %	91 \pm 1	10 \pm 1

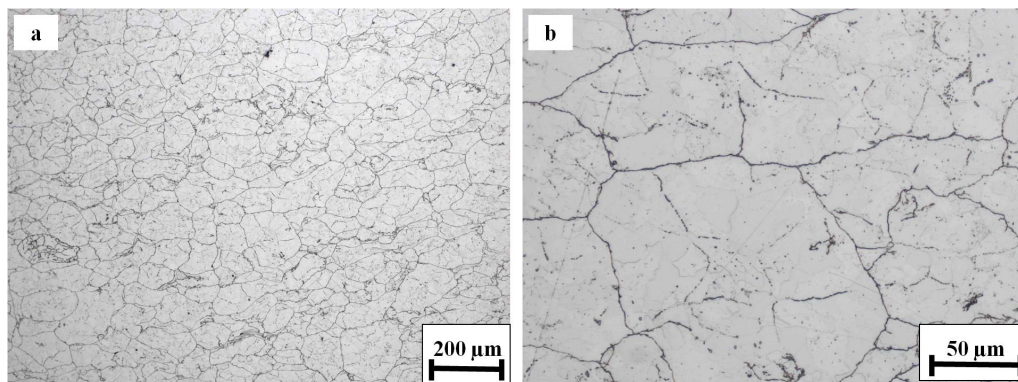
4.3 Hodnotenie materiálov lisovaných za studena

Metalografické hodnotenie

Na obr. 4.2-obr. 4.3 je zobrazená mikroštruktúra experimentálnych materiálov lisovaných za studena pri lisovacích tlakoch 100 a 500 MPa. Z mikroštruktúry materiálu lisovaného pri 100 MPa (Obr. 4.2) je zrejmé, že obsahuje uzavreté póry. Zvýšením lisovacieho tlaku na 500 MPa nastal pokles uzavretých pórov a na snímke mikroštruktúry už nie je viditeľná pórovitosť (Obr. 4.3). Z mikroštruktúry oboch vzoriek je tiež zrejmé, že zvýšenie lisovacieho tlaku sa prejavuje tiež výraznejšou plastickou deformáciou častíc prášku.



Obr. 4.2 Mikroštruktúra experimentálneho materiálu lisovaného za studena pri tlaku 100 MPa (a) a detail častíc (b)



Obr. 4.3 Mikroštruktúra experimentálneho materiálu lisovaného za studena pri tlaku 500 MPa (a) a detail častíc (b)

Pórovitosť

Pórovitosť experimentálnych materiálov lisovaných za studena pri lisovacích tlakoch 100 – 500 MPa je uvedená v tab. 4.2. Na základe zistených hodnôt môžeme povedať, že pórovitosť výrazne klesá s rastúcim lisovacím tlakom. Zvýšením lisovacieho tlaku zo 100 MPa na 200 MPa klesla pórovitosť o 11 %. Ďalším zvyšovaním tlaku z 200 MPa na 300 MPa sa pórovitosť znížila o ďalších 8 %. Pri tomto tlaku bola dosiahnutá hodnota, ktorá sa pohybovala pod limitom stanovenia danej metódy. Ďalším zvyšovaním tlaku až na 500 MPa už nedochádzalo k zmene stanovených hodnôt pórovitosti.

Tab. 4.2 Hodnoty pórovitosti experimentálnych materiálov lisovaných za studena

Lisovacie tlaky	Pórovitosť
p [MPa]	X _p [%]
100	19,6
200	8,5
300	<0,5
400	<0,5
500	<0,5

Mikrotrvdosť

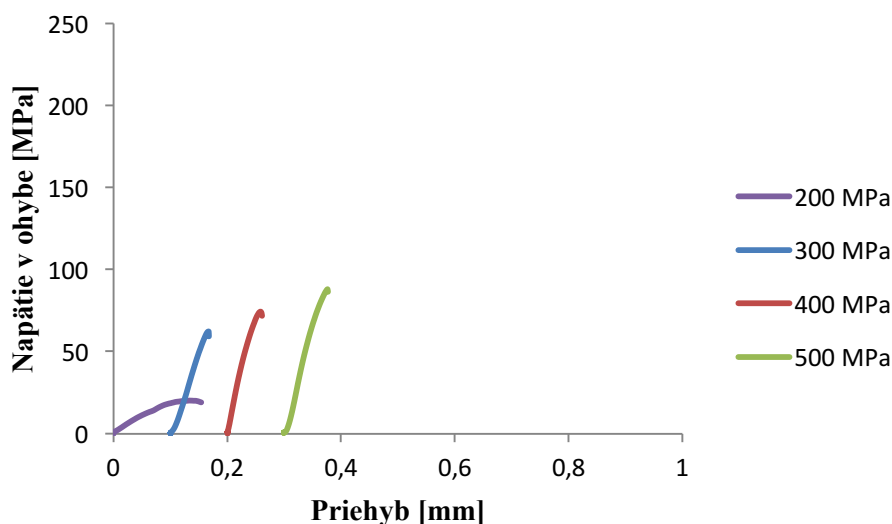
Mikrotrvdosť HV 0,025 uvedená v tab. 4.3 bola meraná u experimentálnych materiálov lisovaných za studena pri tlakoch 100-500 MPa. Hodnota mikrotrvdosti sa vzhľadom k chybe merania s rastúcim tlakom nemení a je relatívne konštantná.

Tab. 4.3 Výsledky mikrotrvdosti HV 0,025 experimentálnych materiálov lisovaných za studena

Lisovacie tlaky	Mikrotrvdosť
p [MPa]	HV 0,025
100	31±12
200	38±5
300	42±4
400	46±2
500	44±4

Pevnosť v ohybe

Skúška trojbodovým ohybom bola vykonaná len u kompaktných experimentálnych materiálov, ktoré umožňovali výrobu skúšobných telies, t.j u vzoriek lisovaných tlakom 200-500 MPa. Namerané priebehy ohybových kriviek experimentálnych materiálov sú znázornené na obr. 4.4 a výsledné hodnoty medze pevnosti v ohybe a maximálnej deformácie vzorky sú uvedené v tab. 4.4.



Obr. 4.4 Ohybové krivky experimentálnych materiálov lisovaných za studena pri tlakoch

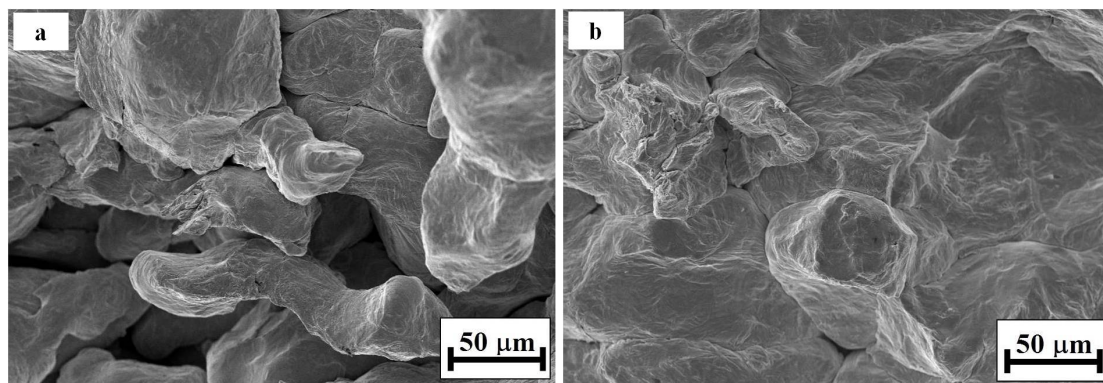
Tab. 4.4 Výsledky trojbodového ohybu experimentálnych materiálov lisovaných za studena

Lisovací tlak	Pevnosť v ohybe	Priehyb
p [MPa]	R _{mo} [MPa]	y _{max} [mm]
100	—	—
200	20	0,13
300	62	0,07
400	74	0,06
500	88	0,08

Frakrografické hodnotenie

Fraktografické hodnotenie bolo vykonané na experimentálnych materiáloch po vykonaní skúšky trojbodovým ohybom, lisovaných za studena pri lisovacích tlakoch 200 – 500 MPa (Obr. 4.5). U materiálu lisovaného pri 100 MPa nebolo možné vykonať fraktografické

hodnotenie v dôsledku nízkej manipulačnej pevnosti. Prevažná časť lomovej plochy materiálu lisovaného tlakom 200 MPa je tvorená interkryštalickým lomom (Obr. 4.5). Na snímke lomovej plochy sú patrné jamky po vytrhnutých časticiach. Podľa deformácie častíc možno usudzovať, že častice sú vzájomne mechanicky uzamknuté. Častice sú deformované len mierne. Je patrná relatívne veľká pórovitosť, najmä v miestach styku viacerých častíc prášku. Na snímkach materiálu lisovaného pri 500 MPa možno pozorovať interkryštalický lom. Častice materiálu sú v porovnaní so vzorkou lisovanou tlakom 200 MPa oveľa viac deformované. Pri lome nedochádza k vypadávaniu častíc zo štruktúry a je tu výrazne nižšia pórovitosť ako u predošlej vzorky. Na snímke možno pozorovať malé póry experimentálneho materiálu (Obr. 4.5).

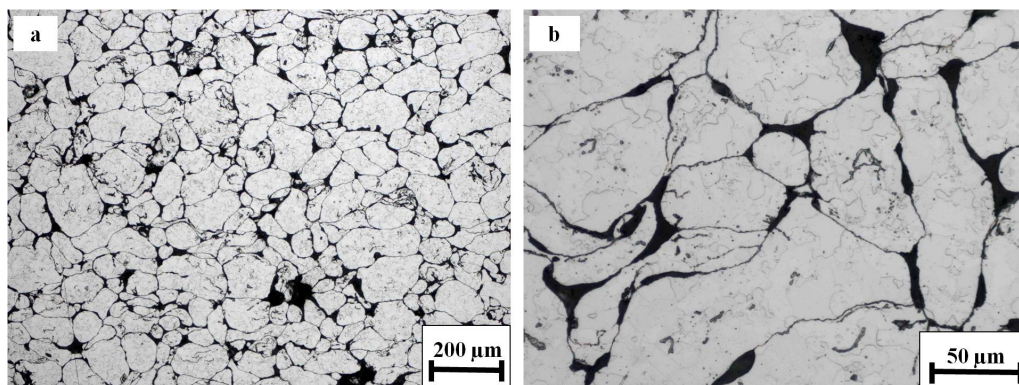


Obr. 4.5 Lomová plocha (SEM) experimentálneho materiálu Zn lisovaného za studena pri tlaku (a) 200 MPa (b) 500 MPa

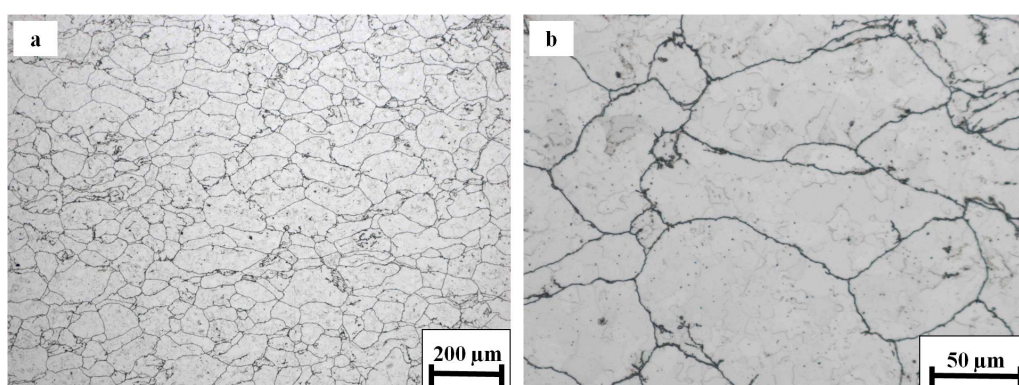
4.4 Hodnotenie materiálov lisovaných za studena s následným spekaním

Metalografické hodnotenie

Na obr. 4.6 a obr. 4.7 je zobrazená mikroštruktúra experimentálnych materiálov lisovaných za studena pri tlakoch 100 a 500 MPa s následným spekaním s teplotou 400 °C. U experimentálneho materiálu lisovaného tlakom 100 MPa (Obr. 4.6) bolo pozorované veľké množstvo pórov medzi časticami prášku. U experimentálneho materiálu lisovaného tlakom 500 MPa (Obr. 4.7) je množstvo pórov výrazne nižšie, zatiaľ čo plastická deformácia častíc prášku je väčšia.



Obr. 4.6 Mikroštruktúra experimentálneho materiálu lisovaného za studena s následným spekaním 100 MPa, 400 °C (a) a detail častíc (b)



Obr. 4.7 Mikroštruktúra experimentálneho materiálu lisovaného za studena s následným spekaním 500 MPa, 400 °C (a) a detail častíc (b)

Pórovitosť

Pórovitosť experimentálnych materiálov lisovaných za studena pri tlakoch 100 – 500 MPa s následným spekaním pri teplote 400 °C je uvedená v tab. 4.5. Na základe zistených hodnôt môžeme povedať, že pórovitosť značne klesá s rastúcim lisovacím tlakom. Rozdiel v pórovitosti medzi materiálom lisovaným pri 100 MPa a experimentálnym materiálom lisovaným pri 200 MPa predstavuje 15 %. Ďalším zvýšením lisovacieho tlaku na 300 MPa nepozorujeme výrazný rozdiel v pórovitosti materiálu. Ďalším zvyšovaním tlaku dochádza k poklesu pórovitosti pod medzu stanoviteľnosti.

Tab. 4.5 Hodnoty pórovitosti experimentálnych materiálov lisovaných za studena s následným spekaním pri 400 °C

Lisovacie tlaky p [MPa]	Pórovitosť X _p [%]
100	19,0
200	4,0
300	4,5
400	<0,5
500	<0,5

Mikrotrvrdosť

Výsledky mikrotrvrlosti vzoriek spekaných pri teplote 400 °C sú uvedené v tab. 4.6. Z výsledkov vyplýva, že vzhľadom k chybe merania sa mikrotrvrdosť pripravených experimentálnych materiálov so zvyšujúcim sa tlakom nemení a pre všetky vzorky sa pohybuje okolo hodnoty 44 HV 0,025.

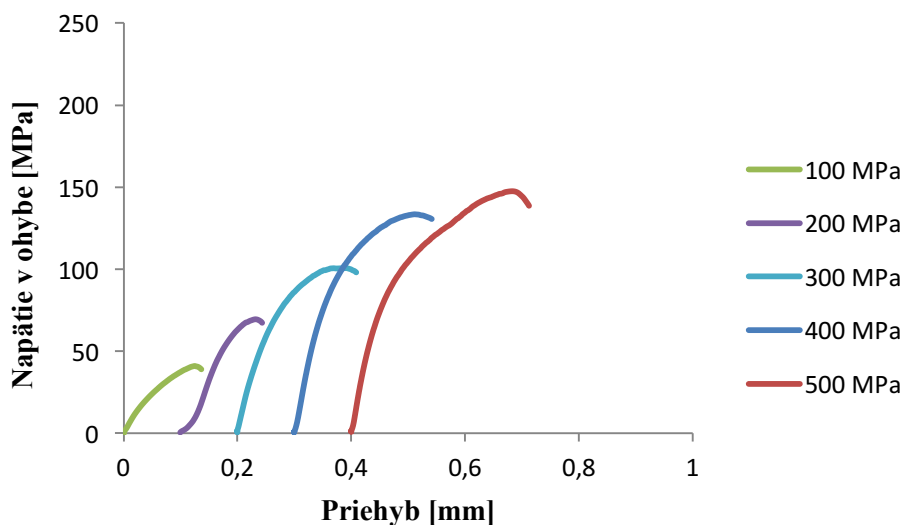
Tab. 4.6 Výsledky mikrotrvrlosti HV 0,025 experimentálnych materiálov lisovaných za studena s následným spekaním pri teplote 400°C

Lisovacie tlaky p [MPa]	Mikrotrvrdosť HV 0,025
100	38±4
200	34±8
300	37±4
400	44±2
500	43±2

Pevnosť v ohybe

Uskutočnenie skúšky trojbodovým ohybom bolo vykonané u experimentálnych materiálov lisovaných za studena s následným spekaním 100 – 500 MPa pri teplote 400 °C. Na obr. 4.8 možno pozorovať namerané priebehy ohybových kriviek. Presné hodnoty získané skúškou trojbodovým ohybom sú uvedené v tab. 4.7. Priebehy ohybových kriviek nejavia do svojej maximálnej hodnoty pevnosti v ohybe lineárny charakter, ako v predchádzajúcom prípade, čo je spôsobené plastickou deformáciou materiálu. Najvyššie hodnoty medze pevnosti v ohybe

148 MPa dosiahla vzorka lisovaná tlakom 500 MPa, následne spekaná pri 400 °C. Maximálny prieťah vzorky sa s rastúcim lisovacím tlakom zvyšuje až na hodnotu 0,28 mm.



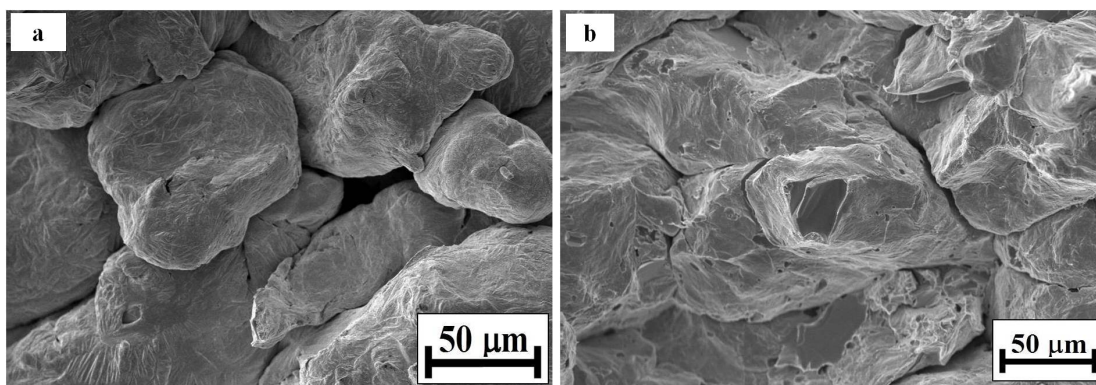
Obr. 4.8 Ohybové krivky experimentálnych materiálov lisovaných za studena s následným spekaním

Tab. 4.7 Výsledky trojbodového ohybu experimentálnych materiálov lisovaných za studena s následným spekaním pri 400 °C

Lisovacie tlaky	Pevnosť v ohybe	Prieťah
p [MPa]	R _{mo} [MPa]	y _{max} [mm]
100	41	0,13
200	70	0,13
300	101	0,17
400	134	0,21
500	148	0,28

Frakrografické hodnotenie

Fraktografické hodnotenie bolo vykonané na experimentálnych materiáloch po vykonaní skúšky trojbodovým ohybom, lisovaných za studena pri tlakoch 100-500 MPa s následným spekaním pri teplote 400 °C. U experimentálneho materiálu lisovaného za studena pri 100 MPa bol pozorovaný intekryštalický lom (Obr. 4.9-a). Vplyvom tlaku 100 MPa nepozorujeme výraznú deformáciu častíc, zatiaľ čo zvýšením tlaku na 500 MPa sú častice značne zdeformované. Transkryštalický lom možno pozorovať na povrchu častíc prášku a pravdepodobne vznikol v dôsledku lomu v oblasti krčkov vytvorených medzi časticami vplyvom lisovania (Obr. 4.9).

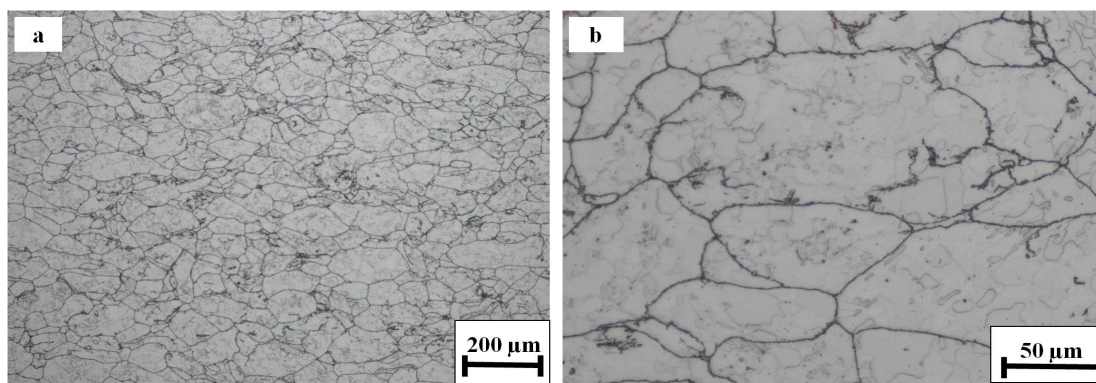


Obr. 4.9 Lomová plocha (SEM) experimentálneho materiálu Zn lisovaného za studena s následným spekaním (a) 100 MPa, (b) 500 MPa

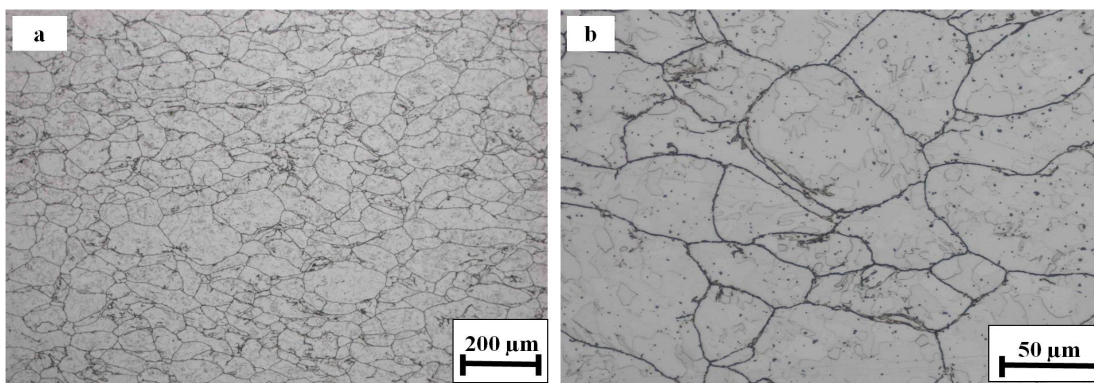
4.5 Hodnotenie materiálov spekaných pri lisovaní za tepla

Metalografické hodnotenie

Na obr. 4.10 a obr. 4.11 možno pozorovať mikroštruktúru experimentálnych materiálov spekaných pri lisovaní za tepla pri teplote 400 °C a tlakoch lisovania 100 – 500 MPa. U oboch experimentálnych materiálov spekaného pri lisovaní tlakom 100 MPa a 500 MPa pri teplote 400 °C neboli viditeľné póry. Ako možno pozorovať z obrázkov mikroštruktúry u experimentálneho materiálu spekaného pri lisovaní za tepla došlo u oboch vzoriek k porovnateľnej plastickej deformácii častíc materiálu.



Obr. 4.10 Mikroštruktúra experimentálneho materiálu spekaného pri lisovaní za tepla 100 MPa, 400 °C (a) a detail častíc (b)



Obr. 4.11 Mikroštruktúra experimentálneho materiálu spekaného pri lisovaní za tepla 500 MPa, 400 °C
(a) a detail častíc (b)

Pórovitosť

Pórovitosť experimentálnych materiálov spekaných pri lisovaní za tepla je uvedená v tab. 4.8. Na základe zistených hodnôt môžeme povedať, že pórovitosť u materiálov pripravených spekaním pri lisovaní za tepla od najnižšieho lisovacieho tlaku 100 MPa až po najvyšší lisovací tlak 500 MPa dosahovali hodnoty menšie ako 0,5 %.

Tab. 4.8 Hodnoty pórovitosti experimentálnych materiálov pripravených spekaním pri lisovaní za tepla

Lisovacie tlaky	Pórovitosť
p [MPa]	X _p [%]
100	<0,5
200	<0,5
300	<0,5
400	<0,5
500	<0,5

Mikrotvrdosť

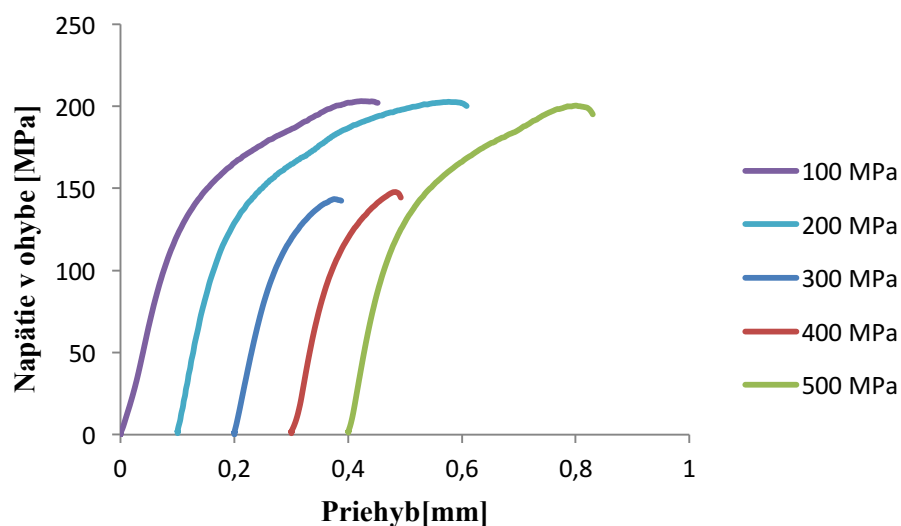
Mikrotvrdosť HV 0,025 uvedená v tab. 4.9 bola meraná u experimentálnych materiálov spekaných pri lisovaní tlakmi 100 až 500 MPa pri teplote 400 °C. Z výsledkov vyplýva, že vzhľadom k chybe merania sa mikrotvrdosť pripravených experimentálnych materiálov so zvyšujúcim sa tlakom nemení a pre všetky vzorky sa pohybuje okolo hodnoty 45 HV 0,025.

Tab. 4.9 Výsledky mikrotvrdości HV 0,025 experimentálnych materiálov spekaných pri lisovaní za tepla 400 °C

Lisovacie tlaky p [MPa]	Mikrotvrdość HV 0,025
100	45±3
200	46±4
300	44±1
400	46±1
500	45±1

Pevnosť v ohybe

Na obr. 4.12 možno pozorovať priebehy ohybových kriviek. Presné hodnoty získané skúškou trojbodovým ohybom sú uvedené v tab. 4.10. Priebehy ohybových kriviek nemajú do maximálnej hodnoty pevnosti v ohybe lineárny charakter, čo je spôsobené plastickou deformáciou materiálu. Experimentálny materiál spekaný pri lisovaní za tepla dosahoval maximálnych hodnôt pevnosti v ohybe 203 MPa.



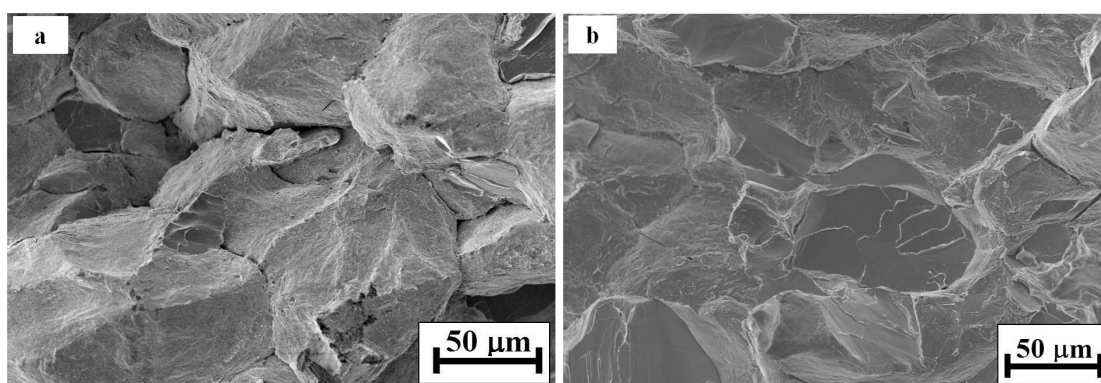
Obr. 4.12 Ohybové krivky experimentálnych materiálov spekaných pri lisovaní za tepla

Tab. 4.10 Výsledky trojbodového ohybu experimentálnych materiálov spekaných pri lisovaní za tepla 400 °C

Lisovací tlak	Pevnosť v ohybe	Priehyb
p [MPa]	R _{mo} [MPa]	y _{max} [mm]
100	203	0,42
200	203	0,49
300	143	0,18
400	148	0,18
500	201	0,40

Frakrografické hodnotenie

Fraktografické hodnotenie bolo vykonané na experimentálnych materiáloch po vykonaní skúšky trojbodovým ohybom, spekaných pri lisovaní za tepla pri tlakoch 100 – 500 MPa, teplota 400 °C. U experimentálneho materiálu pripraveného spekaním pri lisovaní za tepla 100 MPa bol pozorovaný interkryštalický lom s menším podielom lomu transkryštalického (Obr. 4.13-a). Medzi časticami prášku je viditeľná pórovitosť. U vzorky lisovanej tlakom 500 MPa možno pozorovať väčší podiel transkryštalického lomu, než u materiálu lisovaného tlakom 100 MPa. Častice sú výrazne plasticky deformované a v štruktúre nie sú viditeľné póry (Obr. 4.13).



Obr. 4.13 Lomová plocha (SEM) experimentálneho materiálu Zn spekaného pri lisovaní za tepla lisovaného (a) 100 MPa, (b) 500 MPa

5 Diskusia výsledkov

Základným materiálom bol práškový Zn s garantovanou priemernou veľkosťou zrna 150 μm . Pozorovaním mikroštruktúry Zn prášku bolo zistené, že najmenšie častice dosahujú veľkosti približne 100 μm a najväčšie častice majú priemernú veľkosť zrna väčšiu ako 300 μm . Povrch častíc základného materiálu bol čiastočne zoxidovaný, príčinou mohla byť oxidácia materiálu pri výrobe alebo manipulácii. Vzhľadom k tomu, že pri EDS analyzujeme najmä povrchovú vrstvu, je možné vysoký obsah kyslíka vysvetliť oxidovou vrstvou na povrchu častíc.

Experimentálny materiál bol spracovaný do formy tabliet lisovaných pri tlakoch 100 – 500 MPa za studena, za studena s následným spekaním pri teplote 400 °C a spekaných pri lisovaní za tepla pri 400 °C po dobu 1 h.

Z hodnotenia mikroštruktúry je zrejmé, že zvýšením lisovacích tlakov dochádza k zväčšeniu deformácie častíc materiálu a k jeho lepšiemu zhutneniu. U materiálov lisovaných za studena a lisovaných za studena s následným spekaním vplyvom nižších lisovacích tlakov do 200, resp. 300 MPa bolo dosiahnuté poklesu pórovitosti z cca 19 % na hodnotu, kedy už nebola stanoviteľná výpočtom.

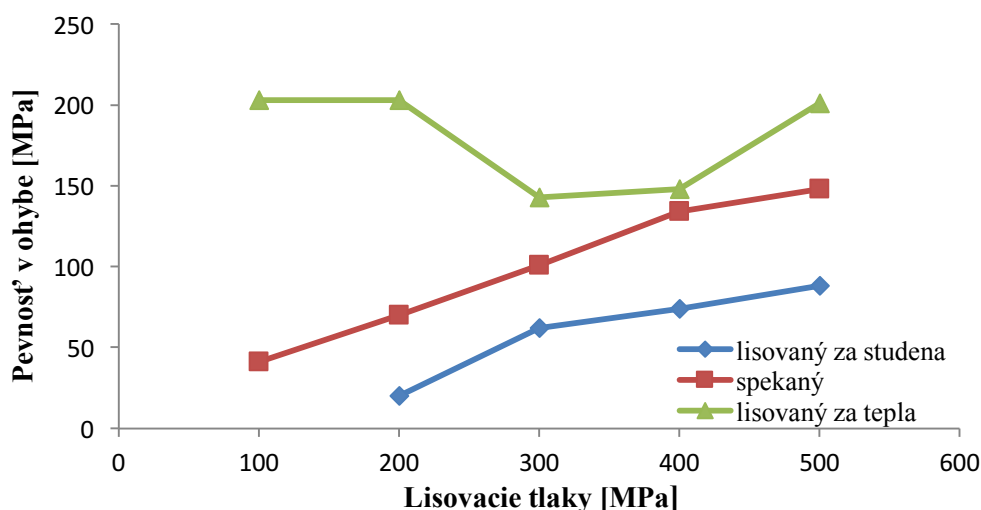
Zo snímky mikroštruktúry materiálu lisovaného za studena tlakom 100 MPa je vidieť, že má menej výraznejšiu pórovitosť ako materiál spekaný pri lisovaní za studena tlakom 100 MPa, pričom vypočítané pórovitosti týchto vzoriek vyšli rovnako. Výsledok pórovitosti u materiálu lisovaného za studena tlakom 100 MPa je ovplyvnený tým, že v jeho mikroštruktúre došlo k vypadaniu celých zŕn materiálu, ktoré neboli dostatočne uzamknuté do seba. Materiály spekané pri lisovaní za tepla vplyvom spekacích teplôt dosahovali už od tlaku 100 MPa hodnôt pod medzou stanoviteľnosti, tzn. menšie než 0,5 %.

Z nameraných hodnôt mikrotvrdomosti vyplýva, že zvyšovaním tlakov u materiálov lisovaných za studena, lisovaných za studena s následným spekaním a spekaných pri lisovaní za tepla došlo k zvýšeniu hodnôt mikrotvrdomosti lineárne.

Na obr. 5.1 bola porovnaná závislosť medze pevnosti v ťahu pripraveného materiálu lisovaného za studena pri tlakoch 100-500 MPa, lisovaného za studena s následným spekaním pri 400 °C a spekané pri lisovaní za tepla pri 400°C. Z grafického znázornenia vyplýva, že metódami lisovania za studena a lisovania za studena s následným spekaním sa zvyšovaním lisovacích tlakov zvyšuje medza pevnosti v ohybe. Z grafu vyplýva, že vplyvom spekania došlo k spevneniu materiálu. To sa prejavilo merateľnosťou pevnosti vzorky lisovanej tlakom 100 MPa a tiež celkovým posunom hodnôt medze pevnosti v ohybe až o 60 MPa v prípade

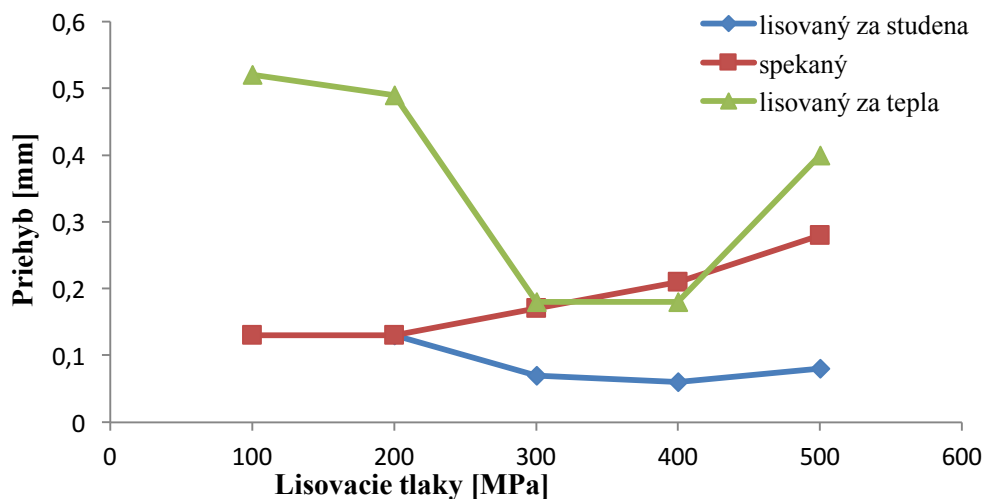
lisovacích tlakov 400 a 500 MPa. Pri lisovaní dochádza k deformácii častíc a tým k porušeniu oxidovej vrstvy, vytvárajú sa cesty pre difúziu pri spekaní, pretože oxidová vrstva slúži ako bariéra pre difúziu. Dochádza tak ku zvýšeniu pevnosti v ohybe [22]. V ďalšej práci, ktorá sa zaoberala výrobou objemového pórovitého materiálu z práškoveho Zn metódou lisovania za studena s následným spekaním s veľkosťou častíc 7,5 μm , boli výsledky ohybu v porovnaní so 150 μm časticami Zn horšie. Dôvodom bolo, že častice boli menšie a sférické, teda oveľa horšie deformovateľné. Oxidová vrstva preto nebola porušená a vplyv spekania mal menší účinok. [23]

U materiálov pripravených spekaním pri lisovaní za tepla dosahovala medza pevnosti v ohybe u vzoriek lisovaných tlakmi 100, 200 a 500 MPa približne konštantných hodnôt okolo 200 MPa. Vzorky lisované tlakmi 200 a 300 MPa dosahujú oveľa nižšie hodnoty okolo 150 MPa. Zo získaných hodnôt sa nedá určiť, či nejde o chybu merania, preto by bolo vhodné merania zopakovať viackrát a chybu eliminovať.



Obr. 5.1 Grafická závislosť medze pevnosti v ohybe na lisovacom tlaku

Na obr. 5.2 bola pozorovaná závislosť maximálneho priehybu materiálu lisovaného za studena, lisovaného za studena s následným spekaním pri 400 $^{\circ}\text{C}$ a spekaného pri lisovaní za tepla pri 400 $^{\circ}\text{C}$. U materiálov lisovaných za studena s následným spekaním sa zvyšovaním lisovacích tlakov zvyšovali aj hodnoty maximálneho priehybu. Zatiaľ čo u materiálov pripravených metódou lisovania za studena a spekania pri lisovaní za tepla trend je skôr klesajúci. Merania by bolo vhodné viackrát zopakovať, pretože mohli byť ovplyvnené trhlinami v materiáli.



Obr. 5.2 Grafická závislosť maximálneho priehybu na lisovacom tlaku

Fraktografickým hodnotením lomových plôch po 3-bodovom ohybe je zrejmé, že materiály lisované za studena tlakom 100-500 MPa, nemajú častice uzamknuté do seba, dokonca u tlaku 100 MPa pozorujeme vypadanie celých zŕn materiálu, čo sa prejavuje väčším podielom interkryštalického lomu častíc. U materiálov lisovaných za studena s následným spekaním a spekaných pri lisovaní za tepla, vplyvom spekacích podmienok dochádza k uzamknutiu častíc, vplyvom difúzie dochádza k vytvoreniu krčkov medzi časticami a tým došlo k zvýšeniu podielu transkryštalického lomu.

6 Záver

Metódou lisovania za studena 100-500 MPa, lisovania za studena 100-500 MPa s následným spekaním 400 °C, metódou spekania pri lisovaní za tepla 100-500 MPa, 400 °C a 500 MPa 300 °C bol pripravený pórovitý Zn materiál. U pripravených materiálov bola sledovaná mikroštruktúra, pórovitosť a mikrotvrdosť, pevnosť v ohybe a fraktografia.

Zvýšením lisovacích tlakov došlo k zmene štruktúry a mikrotvrdosti experimentálnych materiálov. Na štruktúru a mikrotvrdosť nemali vplyv spekacie podmienky. Maximálna hodnota mikrotvrdosti dosahovala hodnôt cca 45 HV 0,025 u všetkých experimentálnych materiálov lisovaných pri 500 MPa.

Pevnosť v ohybe u experimentálnych materiálov lisovaných za studena 200 – 500 MPa dosahovali najvyšších hodnôt maximálne cca 90 MPa, u experimentálnych materiálov pripravených lisovaním za studena 100 – 500 MPa s následným spekaním 400 °C sa pevnosť v ohybe oproti materiálom lisovaným za studena zvýšila o 60 %. Najvyššiu hodnotu pevnosti v ohybe 203 MPa dosahovali experimentálne materiály pripravené spekaním pri lisovaní za tepla tlakmi 100 a 200 MPa pri teplote 400°C.

U materiálov pripravených lisovaním za studena bol pozorovaný len interkryštalický lom, zatiaľ čo u materiálov pripravených spekaním a lisovaním za tepla bol pozorovaný v menšej miere interkryštalický lom a prevládal lom transkryštalický, čo bolo spôsobené vplyvom spekacích podmienok, ktoré spôsobili uzamknutie častíc a vznik krčkov medzi časticami, kde bol pozorovaný transkryštalický lom.

Pre prípravu pórovitého materiálu boli najvhodnejšie podmienky spekanie pri lisovaní za tepla 100 MPa, 400°C. Výsledky jednotlivých metód použitých v práci môžu ďalej slúžiť na optimalizáciu podmienok prípravy Zn práškoveho materiálu.

7 Zoznam skratiek a značiek

Skratka	Význam
ZnS	Sfalerit
PM	Prášková metalurgia
F	Aplikovaná sila
L	Vzdialenosť podpier
b	Hrúbka vzorky
c	polovica výšky vzorky
σ	Napätie
V_p	Objem pórov
V_c	Objem materiálu
TEM	Transmisná elektrónová mikroskopia
XRD	Röntgenová difrakcia
SBF	Simulovaná telesná tekutina
HPT	Vysokotlaká torzia
RS	Nanokryštalické rýchle tuhnúce materiály
FSP	Metóda trecieho premiešavania
SEM	Rastrovací elektrónový mikroskop
EDS	Energiovo disperzná analýza
g	Gravitačné zrýchlenie
ρ	Hustota
h	Výška
R	Polomer
p	Tlak
HV	Tvrdosť podľa Vickersa

8 Zoznam použitej literatúry

- [1] SKOTNICOVÁ, Kateřina. Prášková metalurgie: studijní opory : učební text, scénáře, testy. Vyd. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248- 3378-1.
- [2] TORRALBA, José M. a Mónica CAMPOS. Toward high performance in Powder Metallurgy. *Revista de Metalurgia* [online]. 2014, **50**(2), e017 [cit. 2016-12-08]. ISSN 00348570.
- [3] PORTER, Frank. Zinc handbook: properties, processing, and use in design. New York: M. Dekker, c1991. Mechanical engineering (Marcel Dekker, Inc.), 73. ISBN 08-247- 8340-910.
- [4] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie. II. díl. 2. čes. vyd.* Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1971, 816 s. : il.
- [5] GULERYUZ, L. F., R. IPEK, I. ARITMAN a S. KARAOGLU. Microstructure and mechanical properties of Zn-Mg alloys as implant materials manufactured by powder metallurgy method. *AIP Conference Proceedings*. 2017, **1809**(1), 020020-. DOI: 10.1063/1.4975435.
- [6] KŮTEK, František. *Anorganická chemie: Kovy vedlejších skupin.* Praha: SNTL, 1966, 139 s.
- [7] PARISOT, R., S. FOREST, A.-F. GOURGUES, A. PINEAU a D. MAREUSE. Modeling the mechanical behavior of a multicrystalline zinc coating on a hot-dip galvanized steel sheet. *Computational Materials Science* [online]. 2000, 19(1-4), 189-204 [cit. 2016-05- 15]. DOI: 10.1016/S0927-0256(00)00155-5. ISSN 09270256.
- [8] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2., opr. a rozš. vyd.* Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN 80-720-4283-1.
- [9] UPADHYAYA, G. Powder metallurgy technology. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002, 160 p.
- [10] Zhutňování kovových prášků: Lisování. LENFELD, Petr. Technologie II: Tváření kovů, Zpracování plastů [online]. [cit. 2016-03-16].

- [11] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Pórovitost: porosity. In: Elektronická publikace [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005 [cit. 2016-04-14].
- [12] ČSN EN ISO 7438. WOZNIAK, Jan. Kovové materiály - Zkouška ohybem. Praha: Český normalizační institut, 2005. Třídící znak 42 0401.
- [13] Skúšky tvrdosti. *Matnet.sav* [<http://www.matnet.sav.sk>]. Strojnícka fakulta STU, Bratislava [cit. 2017-05-05].
- [14] LIU, J.H., C.X. HUANG, S.D. WU a Z.F. ZHANG. Tensile deformation and fracture behaviors of high purity polycrystalline zinc. *Materials Science and Engineering: A*. 2008, **490**(1-2), 117-125. DOI: 10.1016/j.msea.2008.01.004. ISSN 09215093.
- [15] SRINIVASARAO, B., A.P. ZHILYAEV, T.G. LANGDON a M.T. PÉREZ-PRADO. On the relation between the microstructure and the mechanical behavior of pure Zn processed by high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A*. 2013, **562**, 196-202. DOI: 10.1016/j.msea.2012.11.027. ISSN 09215093.
- [16] ASGHARZADEH, H., E.Y. YOON, H.J. CHAE, T.S. KIM, J.W. LEE a H.S. KIM. Microstructure and mechanical properties of a Mg–Zn–Y alloy produced by a powder metallurgy route. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 586: S95-S100. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.10.108. ISSN 09258388.
- [17] YIN, Dong-song, Er-lin ZHANG a Song-yan ZENG. Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg–Zn–Mn alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008, **18**(4), 763-768. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60131-4. ISSN 10036326.
- [18] ZHANG, Shaoxiang, Xiaonong ZHANG, Changli ZHAO, et al. Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(2), 626-640. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.06.028. ISSN 17427061.
- [19] CHANG, C.I., X.H. DU a J.C. HUANG. Achieving ultrafine grain size in Mg–Al–Zn alloy by friction stir processing. *Scripta Materialia*. 2007, **57**(3), 209-212. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.04.007. ISSN 13596462.

- [20] MAENG, D.Y, T.S KIM, J.H LEE, S.J HONG, S.K SEO a B.S CHUN. Microstructure and strength of rapidly solidified and extruded Mg-Zn alloys. *Scripta Materialia*. 2000, **43**(5), 385-389. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00428-0. ISSN 13596462.
- [21] KAWAMURA, Yoshihito, Kentaro HAYASHI, Akihisa INOUE a Tsuyoshi MASUMOTO. Rapidly Solidified Powder Metallurgy $Mg_{97}Zn_1Y_2$ Alloys with Excellent Tensile Yield Strength above 600 MPa. *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2001, **42**(7), 1172-1176. DOI: 10.2320/matertrans.42.1172. ISSN 1345-9678.
- [22] BURKE, Paul J. a Georges J. KIPOUROS. Powder metallurgy of magnesium: Is it feasible? In: *Magnesium Technology* [online]. Dalhousie University, 1360 Barrington Street, 2010, s. 115-120 [cit. 2017-05-12]. ISBN 9780873397469. ISSN 15454150.
- [23] RYŠTÁK, Jaroslav. *Příprava a vlastnosti porézního zinkového materiálu*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2016, 59 listů : ilustrace.